

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA

SECCION DE POST-GRADO

**FABRICACION, CARACTERIZACION
MICROESTRUCTURAL Y APLICACION
DEL SiO_xN_y**

TESIS

Para Optar el Grado Académico de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
MENCION CIENCIA DE LOS MATERIALES**

PRESENTADA POR:

ALCIDES AGUSTIN LOPEZ MILLA

Lima – Perú

1998

INDICE

RESUMEN

PREAMBULO

AGRADECIMIENTOS

CAPITULO 1 INTRODUCCION

1.1 CONTEXTO GLOBAL DE LA TECNOLOGIA DE LAS PELICULAS DELGADAS	001
1.2 APLICACIONES DE LOS OXIDOS DE SILICIO Y OXIDOS NITRURADOS DE SILICIO	004
1.3 ANTECEDENTES	
1.3.1 PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPUESTOS SiO _x y SiO _x N _y	008
1.3.2 QUIMICA DE LA SILICE	009
1.4 MOTIVACION Y OBJETIVOS	017

CAPÍTULO 2 PRINCIPIOS Y DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 TECNICA DEL ROCIADO PIROLITICO	019
2.2 PREPARACION DE LAS PELICULAS DE SiO _x N _y	023
2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION	025
2.3.1 DIFRACCION DE RAYOS X XRD	025
2.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER FTIR	030
2.3.3 MICROSCOPIA DE LUZ	036
2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO SEM	038

2.3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION TEM	043
2.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION DE ULTRA ALTA RESOLUCION UHRTEM	047
2.4 EL PROCESO DE RADIACION PASIVA	052

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 PREPARACION DE LAS PELICULAS DE SiO_xN_y	056
3.2 CARACTERIZACION	
3.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X XRD	063
3.2.2 ESPECTROSCOPIA IR POR TRANSFORMADAS DE FOURIER FTIR	066
3.2.3 MICROSCOPIA DE LUZ MO	071
3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO SEM	081
3.2.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION TEM	095
3.2.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION DE ULTRA ALTA RESOLUCION UHRTEM	116
3.3 APLICACIONES DE LA PELICULAS DE SiO_xN_y COMO RADIADORES PASIVOS	124

CAPITULO 4

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 ANALISIS Y DISCUSION DEL PROCESO DE FABRICACION DE LA PELICULA POR PULVERIZACION REACTIVA EN FASE VAPOR (TRP)	128
4.2 ANALISIS Y DISCUSION DEL PROCESO DE CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL	132
4.3 ANALISIS Y DISCUSION DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE RADIACION PASIVA	134

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5.1 CONCLUSIONES DEL PROCESO DE FABRICACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE SiO_xN_y POR TPR.....	136
5.2 CONCLUSIONES DEL PROCESO DE CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DEL SiO_xN_y	138
5.3 CONCLUSIONES DE LAS PRUEBAS DEL MATERIAL COMO EMISOR PASIVO	140
5.4 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	141
BIBLIOGRAFIA	143
ANEXO: TABLAS JCPDS	147

PREAMBULO

La presente tesis se enmarca dentro de las investigaciones que se realizan en la línea de la Ciencia de los Materiales, campo que en el mundo a captado especial atención por sus innumerables aplicaciones científicas e industriales y que en nuestro país comienza a considerarse como una importante área de desarrollo.

Este trabajo ha sido desarrollado en los laboratorios de Películas Delgadas y de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) en colaboración con el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), y el Departamento de Materiales e Interfaces del Weizmann Institute of Science (WIS) de Israel.

En los laboratorios de la UNI se obtuvieron las películas de SiO_xN_y por la técnica del rociado pirolítico (TRP) y en cada proceso se iba variando los parámetros de fabricación a fin de obtener la película con las mejores características posibles, y se realizó posteriormente la caracterización morfológica y estructural en los Laboratorios del IFUNAM usando Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia IR de Fourier (FTIR), Microscopía de luz, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM), y posteriormente se hicieron las pruebas como radiador pasivo en el Departamento de materiales e Interfaces del Weizmann Institute of Science de Israel.

Parte de este trabajo han sido publicados en:

1. López A. *Los Embriones Cristalinos de la Fase Amorfa del SiO_xN_y* Acta Microscópica, Ecuador Set. 1997 (4 Interamerican Electron Microscopy and II Meeting of the Ecuadorian Society for Electron Microscopy Related to Biomedical and Material Science. Ecuador)
2. López A. *Electron Microscopy in the Characterization of the $a:\text{SiO}_x\text{N}_y$ Thin Films deposited by Spray Pyrolysis*. (14 International Congress on Electron Microscopy ICEM-14 Can Cun - México Set 1998)

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En los últimos años las investigaciones acerca de las películas delgadas se han acrecentado enormemente, debido a las innumerables aplicaciones de interés tanto científico como tecnológico. Acerca de los materiales que se están logrando sintetizar en los laboratorios, muchas técnicas se han desarrollado con la finalidad de producirlas y de analizarlas, las cuales permiten conocer cada vez con más detalles las propiedades físicas, químicas, eléctricas, estructurales, mecánicas, ópticas, etc. También se han desarrollado muchas técnicas de **monitoreo**, con las cuales se puede conocer la evolución de los parámetros de las películas durante el proceso de fabricación. La información experimental obtenida ha generado muchos modelos teóricos que han mejorado nuestra comprensión del comportamiento de las superficies [14].

Una de las cualidades que resaltó la importancia de los recubrimientos delgados ha sido por ejemplo el alto rendimiento en el campo de la conversión energética de las películas delgadas comparadas con los materiales masivos (**bulk-materials**), los espesores **tan** delgados, alrededor de $1\ \mu\text{m}$, las variadas estructuras y características que se han podido fabricar, posibilitaron mejores características ópticas tan deseables como en las celdas **fotovoltaicas** y demás superficies selectivas. Muchas son las actuales aplicaciones que tienen las superficies delgadas tales como los recubrimientos especulares de los resonadores láser, en los dispositivos **microelectrónicos**, en la conversión de radiación solar, **pasivantes** de la corrosión, superconductores de alta temperatura, catalizadores, cerámicos para grandes esfuerzos, dispositivos y materiales **biomédicos**,

1.1 CONTEXTO GLOBAL DE LA TECNOLOGIA DE LAS PELICULAS DELGADAS

Existe un gran interés en la fabricación de películas delgadas de diferentes tipos **de** materiales debido a las múltiples ventajas que esta tecnología viene ofreciendo, mediante esta técnica es posible obtener materiales con características morfológicas,

estructurales y de composición que serían imposibles obtenerlos en forma natural. El desarrollo espectacular de la tecnología moderna en los campos de la microelectrónica, su **superconductividad**, etc. está íntimamente relacionado con el desarrollo de la tecnología de las películas delgadas.

La investigación en películas delgadas **dieléctricas** se inicia en la década de los años cuarenta [54] desde entonces se han desarrollado variadas técnicas de fabricación y de caracterización, así como de la formulación de modelos teóricos, a fin de que permitan entender las características **físicas** y químicas del material obtenido.

Las películas delgadas son empleadas en un vasto número de aplicaciones tales **como:**

- Superficies selectivas.
- Elementos p ó n de celtas **fotovoltaicas**.
- Sensores de gas.
- Electrodo para sistemas **foto-electroquímicos**
- Microelectrónica.
- Espejos para resonadores láser.
- Superconductores.
- Transductores.
- materiales **piezoeléctricos**.
- Aislantes cerámicos.
- Varistores.
- Pantallas fluorescentes (activados por electrones).
- Guías de onda
- Luminiscencia, etc.

En la actualidad existen muchas técnicas para la fabricación de películas delgadas, cuya elección depende de los objetivos científicos y tecnológicos en la producción de un material específico, los que son utilizados ampliamente en los laboratorios. Las técnicas mas utilizadas para su producción son las técnicas **electroquímicas**, **procesos sol-gel**, **electrodeposición**, **sputtering**, **evaporación química (CVD)**, **electrón beam**, **rociado pirolítico**, **estimulación con rayos láser**, etc. [28] .

En el presente trabajo se emplea la técnica del rociado pirolítico (TRP) que en general puede ser considerado como un caso particular de la técnica de evaporación química (CVD), ya que en ambos casos la interacción entre los materiales reactantes y el sustrato se llevan a cabo en fase heterogénea: vapor-sólido [22,23], en esta técnica se rocía una solución que contiene las sales solubles, donde se encuentran los átomos del material que se quiere fabricar, la solución en forma de aerosol se transporta hacia el sustrato caliente, el cual suministrará la energía térmica necesaria para que se produzca la descomposición del aerosol y la posterior recombinación para la formación de la película, esta técnica es particularmente útil para la producción de óxidos, mas detalles de la técnica se pueden encontrar en [42] y específicamente las variables surgidas en este trabajo se discutirán oportunamente mas adelante.

La elección de la técnica mas adecuada de fabricación depende de muchos factores, entre ellos podemos considerar los siguientes:

- Adherencia del material en el sustrato elegido.
- Velocidad de crecimiento.
- Pureza del material a ser depositado.
- Uniformidad de la película requerida por el sustrato.
- Limitaciones del sustrato (temperatura).
- Reactivos a usar.
- Duración.
- Costos y disponibilidad de los materiales.

Las razones que nos permitieron elegir esta técnica han sido las siguientes:

- Se disponía de una infraestructura básica de la técnica.
- Gran factibilidad de obtener los óxidos nitrurados de silicio.
- Es una tecnología de bajo costo.
- Interés creciente por el uso de este material.

1.2 APLICACIONES DE LOS OXIDOS DE SILICIO Y DE LOS OXINITRUIROS DE SILICIO.

Las aplicaciones del Silicio Hidrogenado amorfo (α -Si:H) es amplia en microelectrónica, por ejemplo en los transistores de película delgada (TFT) usado en las matrices activas de los display hechos de cristal líquido (Liquid Crystal Display LCD) y paneles de anuncio. El futuro de la televisión de alta resolución (High Definition TV HDTV) puede emplear LCD para propósitos de exposición mediante pixeles [48].

Los materiales convencionales para aisladores son los nitruros de silicio (SiN_x) y el dióxido de silicio (SiO_2), adicionalmente basado sobre la tecnología del silicio, el oxinitruro de silicio hidrogenado en fase amorfa (α - SiO_xN_y :H) en forma de películas delgadas pueden ser usados también como capas aislantes porque las películas de SiO_xN_y :H tienen bajo stress mecánico (que le da mucha durabilidad) y una barrera de potencial mas alta que la del α - SiN_x :H

Las películas de α - SiO_xN_y :H preparados por RFGD (Radio Frequency Glow Discharge) están menos reportadas que las películas de α - SiN_x :H

Las superficies selectivas mas comunes obtenidas a partir de las películas delgadas en general tienen propiedades absorbentes, transmisivas ó reflectantes de mucha importancia científica y tecnológica.

Las películas delgadas de óxido nitrurado de silicio pueden ser preparados usando varias técnicas, como por ejemplo "reactive sputtering" [27], evaporación [48], rociado pirolítico de compuestos nitrurados y silicosos, [42], etc. Los métodos basados en técnicas de vacío pueden ser usados para producir películas de buena calidad pero que resultan costosos y sus aplicaciones se limitan mas bien a dispositivos de geometrías pequeñas, el rociado pirolítico ha resultado ser una técnica alternativa muy apropiada para la producción de áreas considerables.

Las películas de oxinitruros de silicio, óxidos de silicio y óxidos nitrurados de silicio, preparados por descarga plasmática, tienen mucha aplicación en la tecnología de los circuitos integrados de gran escala (Very Large Scale Integrated VLSI), especialmente en aquellos casos en que los procesos a baja temperatura son muy importantes. [25].

En las aplicaciones para la radiación pasiva hay uno que destaca, el cual consiste en una deposición de capas seriadas depositada por una descarga plasmática de radio frecuencia a partir de un target de Si en un atmósfera de N₂ 99% y O₂ 1%, las multicapas están de acuerdo a la siguiente serie pelicular: [25]

SiO₂ / SiO_{1,5} N_{1,42} / SiO_{0,42} N_{1,58} / SiO_{1,0} N_{1,0} / Al / vidrio

con los respectivos espesores:

0,2 μm 0,4 μm 0,4 μm 0,4 μm 0,1 μm

La respuesta a la reflectancia espectral se muestra en la fig.1.1 en la cual se puede observar la curva experimental y la teórica.

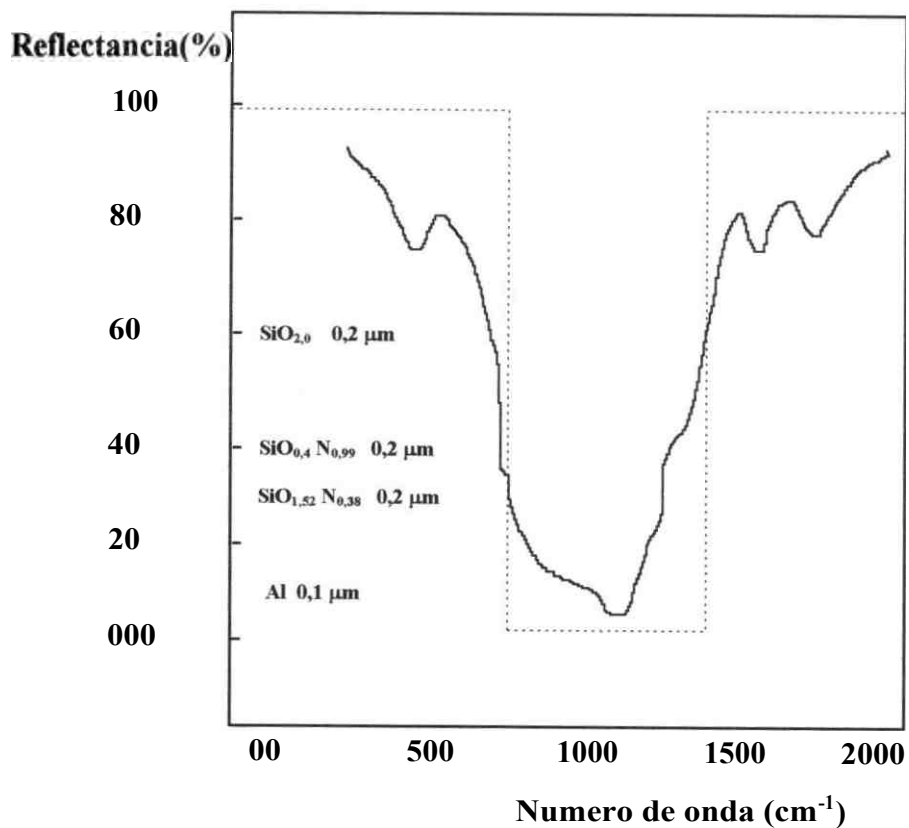


fig. 1.1 Reflectancia espectral de una cubierta multicapa, se muestra también el espectro ideal en líneas punteadas 1271

Las superficies selectivas que satisfacen la reflectancia $R(\theta, \lambda)$ donde

$$R(\theta, \lambda) = R_{sel}(\theta, \lambda) = \begin{cases} 0 & \text{para } \lambda, \text{ entre 8 y 13 micrones} \\ 1 & \text{para el resto} \end{cases}$$

Cuya gráfica lo podemos apreciar en la fig 1.1

Tienen un gran potencial para aplicaciones en refrigeradores con superficies selectivas, como ciertos óxidos cerámicos en películas. Las superficies de base silicosa depositadas sobre metal, incluyendo los enlaces Si-O y Si-N han sido estudiados detalladamente en el enfriamiento radiativo a bajas temperaturas [17]. La idea básica consiste en comenzar con superficies metálicas de alta reflectancia tales como el Al, y cubrir esta con un material que tenga emisión espectral selectiva entre 8 y 13 micrones. Eligiendo un apropiado espesor del recubrimiento, la antireflexión puede ser usado para maximizar la emitancia en la ventana atmosférica. Estos materiales son capaces de desarrollar una alta emitancia solamente en el intervalo de 8 a 13 micrones, el SiO_xN_y ha resultado ser un recubrimiento superior, Los recubrimientos de oxinitruros de silicio han sido preparados para aplicarlos en enfriamiento radiativo ambos por evaporación de haz electrónico (eBEAM) y reacción a radiofrecuencia de magneton sputtering.[15]

En la Fac. de Ciencias de la UNI en Cooperación con la Universidad de Lisboa se han desarrollado algunos trabajos acerca de las películas delgadas de óxido nitrurado de silicio, J. Rodriguez [15] obtuvo resultados en las cuales la composición influye fuertemente sobre las propiedades ópticas del material, encontró que la muestra optima preparada por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) es aquella que cubre los picos de absorción en mayor proporción a la ventana atmosférica, corresponde a una relación $[\text{N}]/([\text{O}]+[\text{N}])$ de 0,55, la espectrofotometría IR ha sido utilizada para hallar la concentración de algunos elementos livianos, como por ejemplo hidrogeno, los cuales son muy difíciles de detectar por otras técnicas de análisis.

La muestra óptima preparada por evaporación con haz de electrones de Si_3N_4 presenta una relación de $[\text{N}]/([\text{O}]+[\text{N}])$ de 0,25

Los oxinitruros de silicio fabricados por PECVD contienen hidrógeno, que han incorporado durante la fabricación de la película enlaces Si-H o N-H pero no como O-H; mientras que los fabricados por evaporación con haz de electrones presentan su incorporación solo en enlaces O-H.

Las multicapas hechas por e-Beam es un buen camino para lograr cambio de color y mejorar la reflectancia en el rango visible sin alterar de manera apreciable la capacidad de absorción en el rango de 8 a 13 μm , lo cual posibilitaría la obtención de enfriamiento pasivo por radiación incluso durante el día [15]

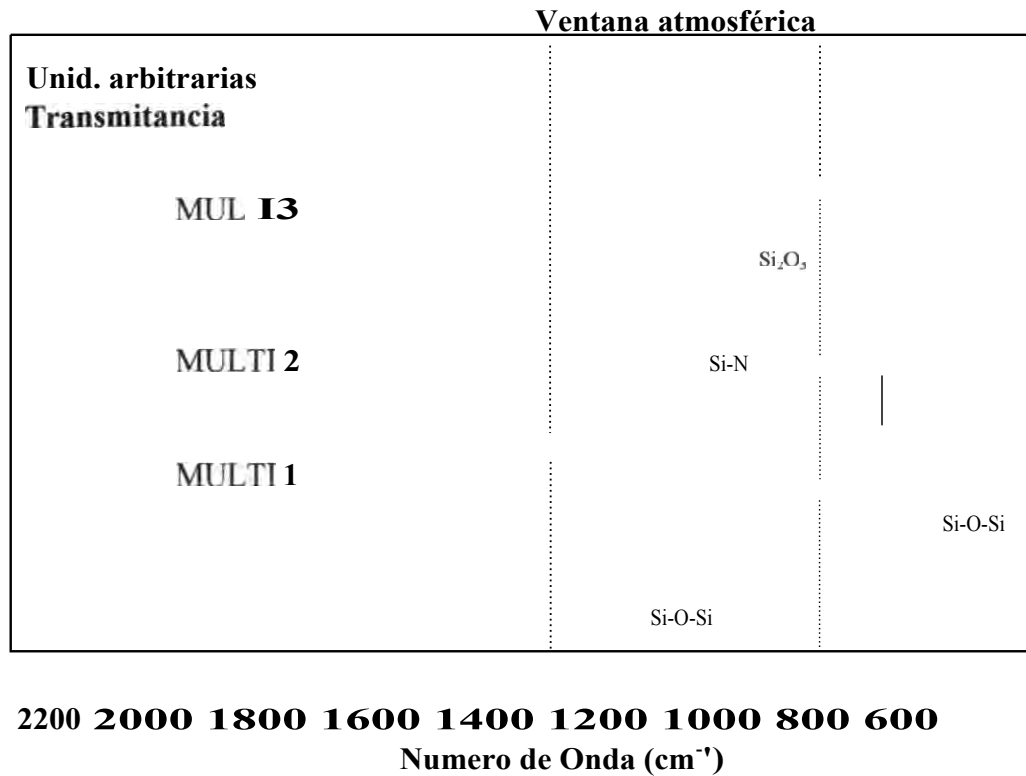


fig. 1.2 Absorción IR de películas de SiO_xN_y fabricadas por evaporación con haz de electrones, se muestra la "ventana atmosférica" situada entre 769 y 1250 cm^{-1} [15]

1.2 ANTECEDENTES.

Se presenta a continuación, las propiedades estructurales y eléctricas del óxido nitrurado de silicio, las cuales a la fecha han sido reportadas por los diferentes órganos de difusión científica.

1.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS SiO_x y SiO_xN_y .

Sílice Cristalino. Desde el punto de vista químico, el **silíce** es un óxido, pero puede considerarse como un silicato en lo que respecta a su estructura. Cuando todas las esquinas del tetraedro silicio-oxígeno están compartidas con otro tetraedro, resulta una estructura eléctricamente neutra en la cual la razón de los átomos de silicio con respecto a los de oxígeno, es de 1:2. Esta estructura de sílice es una red tridimensional en la cual todos los átomos constituyentes de silicio y oxígeno están unidos por fuertes enlaces químicos. El enlace **Si-O** es 0,5 % **iónico**, y presenta una tendencia a la disposición característica espacial de los enlaces **covalentes**. La estructura del **silíce**, por consiguiente, no puede considerarse como un compuesto **iónico**. Es una estructura abierta y en consecuencia, la densidad del sílice es menor que la de cualquier otro tipo de silicato [57].

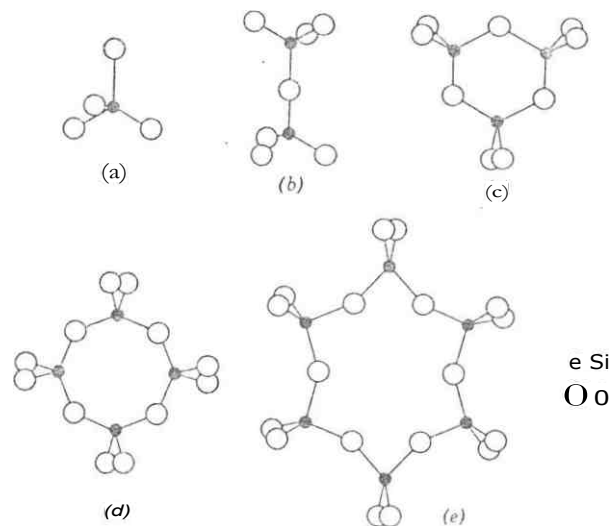


fig. 1.3 Estructura de los iones de sílice formados a partir del tetraedro de silicio-oxígeno: a) SiO_4^- , b) Si_2O_7^- , c) $\text{Si}_5\text{O}_{12}^-$, d) $\text{Si}_4\text{O}_{13}^-$, e) $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Cada átomo de oxígeno unido a un átomo de silicio adquiere una unidad de carga negativa adicional

El Si_2ON_2 es un compuesto con estructura cristalina correspondiente al sistema **ORTORROMBICO** con los siguientes parámetros de red: $\mathbf{a}_0 = 5,4922 \text{ \AA}$, $\mathbf{b}_0 = 8,8785 \text{ \AA}$, $\mathbf{c}_0 = 4,8454 \text{ \AA}$ y ángulos bases: $\mathbf{a} = \mathbf{\beta} = \mathbf{\gamma} = 90^\circ$ [tomado de cartilla **JCPDS 18-1171**]. Grupos puntuales: **2mm (abreviación mm)**. Nombre de la clase: **Rombopiramidal 222 (abreviación 222)**

1.3.2 QUIMICA DE LA SILICE

La sílice propiamente dicha está constituida de una molécula de SiO_2 , la cual puede ser **anhídrica**, hidratada, amorfa o cristalina. Sin embargo se presentan algunas fases conocidas de la **silica** que las diferencian de las otras que exhiben diferentes comportamientos de solubilidad, tales fases se indican a continuación:

- SiO_2 anhidro cristalino.**
- ii. **$\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ cristalino hidratado**
- iii. **Sílica anhidra amorfa de forma microporosa, anisótropa como fibras o láminas.**
- iv. **Vidrios sólidos de sílica amorfa densas.**
- v. **sílica amorfa anhidra o hidratada de subdivisión coloidal o formas microporosas isotópicas tales como soles, geles y polvos finos.**

De estos las fases **ii**, **iii**, y **v** exhiben extensa superficie interna y externa, de los cuales el **v**. corresponde al reactivo empleado en este trabajo.

Clases de **silica** amorfa

La **silica** amorfa se subdivide ampliamente en tres tipos

- i. **Sílica vítrea formada por la fusión del cuarzo.**

Sílica M, formada cuando una o la otra de las **silicas** amorfas o cristalina son irradiados con un flujo de neutrones. La densidad de la **silica** amorfa se incrementa y de la **silica** cristalina disminuye, este es inestable y es transformado a cuarzo a 930°C en 16 horas. Las diferentes formas de **silica M** pueden diferir substancialmente una de la otra, su densidad es 2,26 en comparación al de la **silica** vítrea amorfa que es 2,20.

Silica microamorf, el cual incluye los soles, geles, polvos y vidrios porosos los cuales **consiste generalmente de pequeñas partículas menores de 1 micrón en tamaño o tienen una área específica mayor a 3 m²/g [26]**, el esquema respectivo lo podemos apreciar en la **fig. 1.4**.

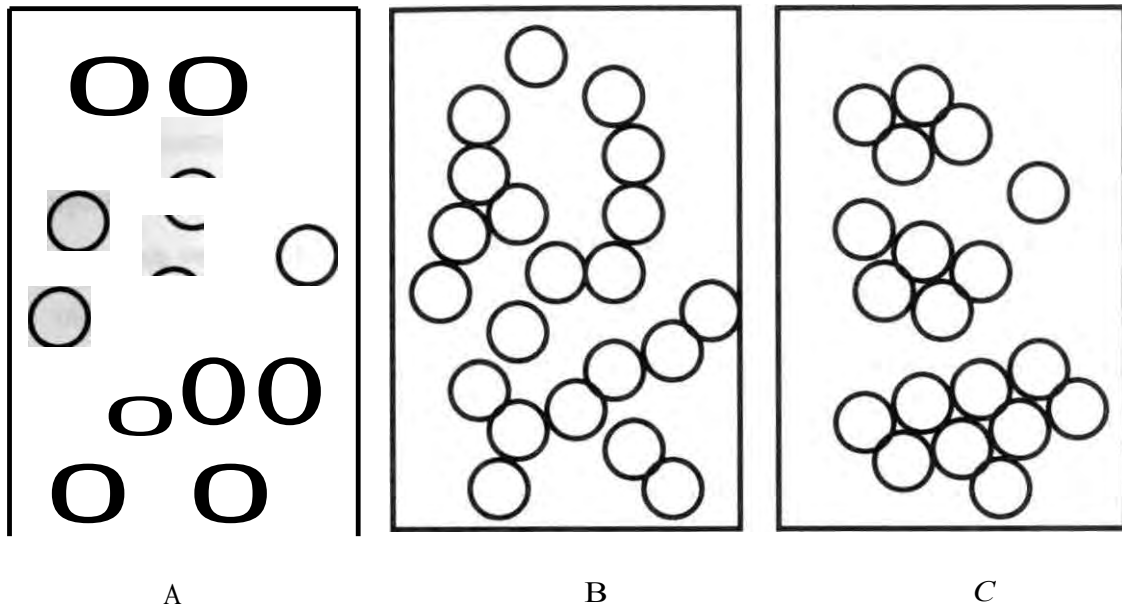


fig.14 Partículas de sílica coloidal, los agregados están representados en dos dimensiones A) Sol, B) Gel C) Powder [26].

Entre las **sílicas amorfas** tenemos las **sílicas amorfas hidratadas**, donde no todos los átomos **retiene uno o mas moléculas de agua en su estructura**, este es un tipo de estructura **polimérica** que se obtiene de una solución altamente acidificada que ha sido concentrada a **temperaturas ordinarias o bajas con partículas poliméricas del orden de 20 a 30 A de diámetro las cuales han atrapado agua en sus intersticios**, son de dimensiones moleculares y retiene **agua de tal manera que son desorbidos solo por encima de 60°C**. Ordinariamente tales **estructuras no son estables porque el pH no se mantiene suficientemente acidificado o la temperatura no se mantiene por debajo de 60°C**.

Las superficies **hidroxilatadas de las partículas de sílica amorfa son nucleadas y el crecimiento proviene de una solución supersaturada con monómeros Si(OH)₄ los cuales no cristalizan (como sucede con una solución saturada de azúcar) sino que se deshidratan para formar SiO₂**. La concentración de **Si(OH)₄ forman redes tetraédricas**

que son amorfas y esféricas a menos que exista un núcleo cristalino inicialmente presente; lo cual es demostrado por modelos moleculares tetraédricos [54]. Sin embargo es obvio que el porcentaje de la condensación de Si(OH)_4 sobre un núcleo cristalino no se mantiene constante con la velocidad de adición de Si(OH)_4 al sistema, el último se acumulará hasta que la red amorfa sea nucleada.

Bajo todas estas condiciones, la sílica soluble proviene de soluciones con partículas amorfas esféricas que dependiendo de la concentración, temperatura y pH permanecen como sol, son agregados dentro de una red de gel, o son coagulados como precipitado.

Una vez formada la red las partículas amorfas de SiO_2 amorfas, pero mediante un rápido procesamiento estos son eliminados dejando solo grupos SiOH en la superficie. Se sabe que las sílicas microamorfos no son cristalizadas fácilmente; debido a sus enlaces covalentes, tal reordenamiento solo puede ocurrir a altas temperaturas o en presencia de solventes tales como el H_2O bajo condiciones hidrotérmicas. La sílica en efecto es un material polimérico.

La sílica amorfa no es enteramente amorfa sino que consiste de regiones locales del orden atómico o de cristales extremadamente pequeños, los cuales son detectados solo por estudios cuidadosos de difracción de rayos X, o por Microscopía de alta resolución, mientras que con los procedimientos de difracción ordinarios solo se obtienen amplias bandas irresueltas.

Química de las soluciones de sílice

La solubilidad de la sílica amorfa exhibe un equilibrio de solubilidad reproducible, sin embargo se ha reportado un intervalo de valores para su disolución de 70 a 150 ppm a 25°C . valores que dependen del tamaño de la partícula, temperatura y pH el establecimiento del equilibrio de solubilidad es lento a menos que la sílica presente una gran área superficial (de unos cientos de miles de m^2 por litro) se han reportado [55] valores de solubilidad que incrementan en varios días alcanzando un valor de solubilidad asintótica; por encima de pH 7 la concentración de la sílica se eleva rápidamente el primer día para formar soluciones supersaturadas conteniendo para instancias una solubilidad de 155 ppm. a pH 9; luego de tres a cuatro días esta

solubilidad cae a valores que dependen del pH y características de la sílica, tal como 125 ppm. Una explicación de este fenómeno [55] propone que el porcentaje inicial de disolución a este pH es mayor que el porcentaje de deposición; esto es, deja una supersaturación temporal y que hay un exceso de ácido silícico de bajo peso molecular, exceso que luego formará partículas en fase coloidal.

Otra posible explicación es que en un polvo aerosil, existan partículas extremadamente pequeñas solo de unos cuantos amstrongs de diámetro, los cuales tienen un aumento de la solubilidad mayor que el promedio de partículas grandes.

Solubilidad acuosa entre pH 0 - 8

La fig. 1.5 que se presenta a continuación, revela la diferencia de la solubilidad en función del pH; sin embargo debemos tener en cuenta las extremas variaciones para las diferentes formas en que pueden ocurrir la sílica amorfa.

El área específica superficial, define el grado de solubilidad de las partículas amorfas de silicio, un ejemplo de ello lo representan las sílicas microamorfos obtenidas como polvos con áreas superficiales de 240 y 500 m²/g que presentan una solubilidad de 100 - 130 ppm. a pH 7 - 8 respectivamente, mientras que la sílica gel con área superficial mayor que 600 m²/g muestra una solubilidad del orden de 200 ppm a 25 °C [26]. La presencia de electrolitos en las soluciones de sílica amorfas no han reportado cambio alguno en la solubilidad o constante de ionización.

Solubilidad a pH elevados

Con pH entre 9 y 10,7 hay un aparente incremento de la solubilidad debido a la formación del ión silicato en adición al monómero Si(OH)₄ el cual está en equilibrio con la fase sólida. Desde que el ion silicato es transformado al monómero Si(OH)₄, en soluciones ácidas, ambos son considerados "sílicas solubles" por el reactivo Molibdato, tal como podemos apreciar en las siguientes ecuaciones de equilibrio — solubilidad:



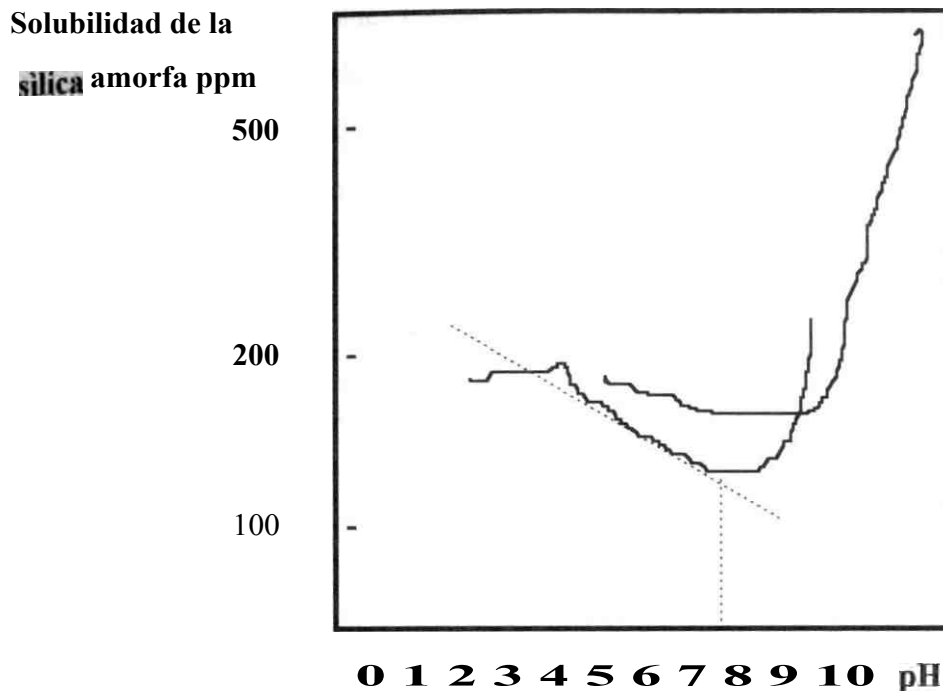
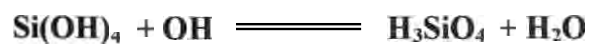


fig. 1.5 solubilidad de la silica amorfa de acuerdo al pH [26].

Por encima de pH 10,7 toda la fase sólida de la silica se disuelve para formar el ion silicato. El incremento de la solubilidad de la silica, puede ser explicado en base a la siguiente reacción de equilibrio:



Aunque la solubilidad teóricamente es una función del tamaño de partícula, se ha reportado que para una partícula dada de silica, la solubilidad se incrementa con la disminución del tamaño, una silica conteniendo diferentes impurezas o diferentes grados de hidratación en la partícula no pueden compararse.

Porcentaje de disolución de la sílica

El porcentaje de disolución de la sílica está influenciado por muchos factores, pero obviando el tipo de sílica involucrado; los procesos de disolución requieren la presencia de especies catalizadoras. Los iones hidroxilo en soluciones alcalinas y ácido fluorhídrico HF en soluciones ácidas. El proceso de disolución se extiende como un proceso de polimerización a través de la hidrólisis hasta alcanzar un equilibrio **Depolimerización-polimerización.**

Las especies catalizadoras son materiales que pueden ser quimisorvidos e incrementan el número de coordinación del átomo de silicio sobre una superficie a más de 4, debilitando así los enlaces oxígeno para los átomos de silicio fundamentales.

El ion hidroxilo es el único catalizador en una solución alcalina y el ácido fluorhídrico en un medio ácido. La estructura de la sílica amorfa tiene un ordenamiento más abierto que la Cristobalita, la cual es relativamente cerrada. Sobre la superficie hay espacios entre los iones oxígeno suficientemente grandes como para acomodar iones hidroxilo. Tal superficie puede producir una carga iónica y la sílica está constantemente manteniendo un intercambio en un equilibrio entre la solución y la superficie, como se indica en la figura 1.6

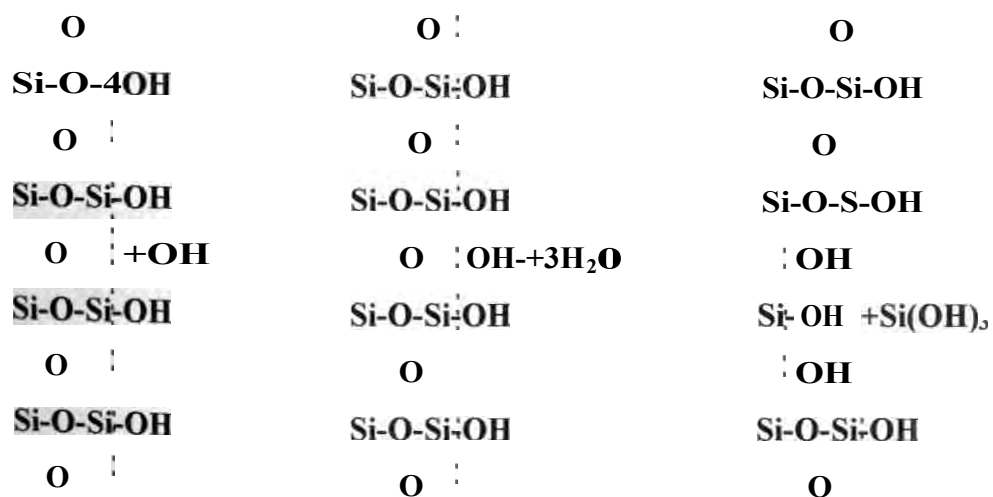


fig 1.6 Mecanismo propuesto para la disolución de la sílica en agua en presencia de iones hidroxilo, las líneas punteadas representan la interfase entre la sílica y el agua [26]

Modelo tetraedral

Este modelo incluye a oxinitruros de silicio ricos en hidrógeno ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$); en este modelo se supone que el material esta compuesto por el típico tetraedro para el SiO_2 y para el SiN_2 por estructuras mezcladas por la presencia oportuna de O y N como vértices atómicos como también por tetraedros de hidrógeno y grupos NH en los vértices. En particular si consideramos al Si centrado en el tetraedro con cuatro átomos A en los cuatro vértices como Si-A₄. [21]

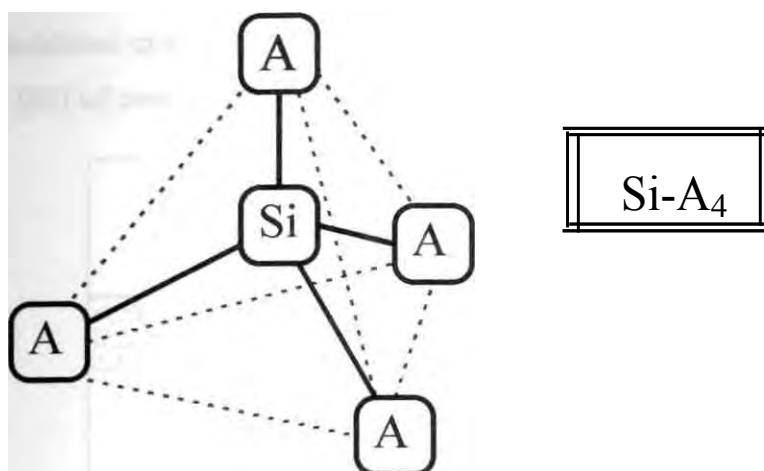


fig 1.7 Esquema de una estructura tetragonal SiA_4 originado en torno al Si

Los siguientes tetraedros son considerados como oxinitruros de silicio.

$\text{Si-Si}_{4-g} \text{N}_g$	$\text{Si-Si}_{4-g} \text{O}_g$	$\text{Si-O}_{4-g} \text{N}_g$
$\text{Si-N}_{4-g}(\text{NH})_g$	$\text{Si-O}_{4-g}(\text{NH})_g$	$\text{Si-HO}(\text{NH})_z$
$\text{Si-HO}_z(\text{NH})$	$\text{Si-HN}(\text{NH})_z$	$\text{Si-HN}_z(\text{NH})$
$\text{Si-SiO}(\text{NH})_z$	$\text{Si-SiO}_4(\text{NH})$	$\text{Si-Si}(\text{NH})_3$
$\text{Si-SiN}(\text{NH})_z$	$\text{Si-SiN}_z(\text{NH})$	

En principio también los grupos OH pueden ser incluidos como especies de vértices, las bandas de absorción del OH pueden no ser detectados por el espectrometro IR, la presencia del tetraedro con OH como grupos no son considerados aquí, suponiendo que su contribución es muy pequeña.

En el modelo del tetraedro, todos los enlaces se suponen saturados, en efecto no son enlaces colgantes (par electrón libre flotante) del material, esto también es supuesto homogéneo a escala microscópica, y excluye a los de fases separadas.

Procesos de crecimiento de las películas de SiO_2N_x

Efectos del tamaño de partícula.

Los efectos del tamaño de partícula sobre la solubilidad del agua, dependen además del tipo de superficie que posean, una superficie de **silica** convexa, tiene una mayor solubilidad que una superficie cóncava y en función de los radios positivos Y negativos [26] tal como podemos apreciarlos en la fig. 1.8

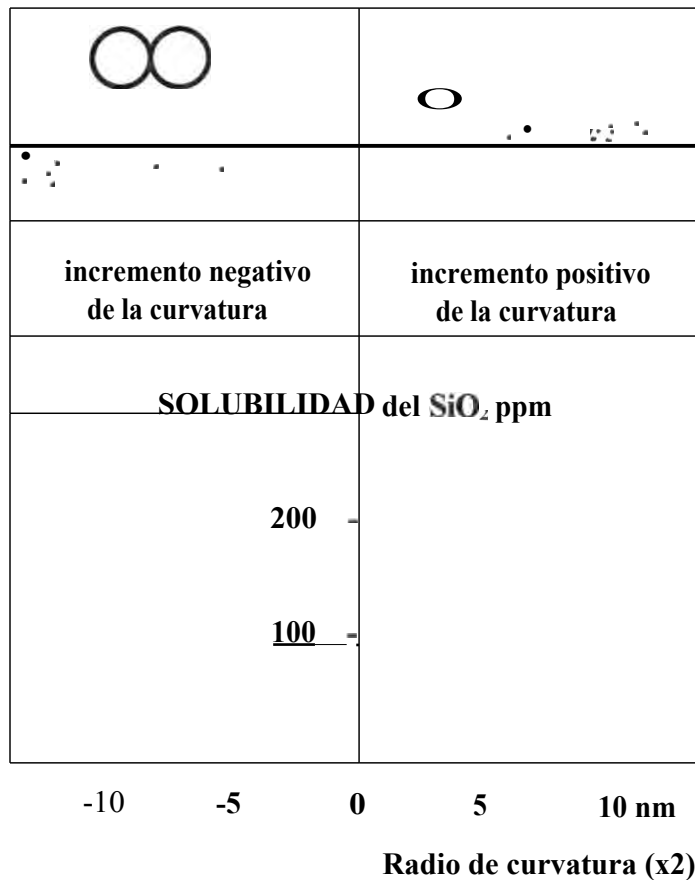


fig. 1.8 Variación de la solubilidad de la **silica** con el radio de curvatura superficial.

Cuando el pH esta entre 9 y 10, la disolución que es catalizado por los iones **hidroxilo** (OH^-), ocurre para las mas pequeñas, mientras que las mas grandes crecen. Si ha habido agregación o **floculación** de partículas de **silica** coloidal de modo que dos partículas son llevadas juntos al punto de contacto, esto es con radio de curvatura

negativos, la solubilidad es muy lenta en esta región disolviéndose las partículas de la superficie y depositándose alrededor del punto de contacto minimizando el radio de curvatura, produciéndose así una coalescencia entre las partículas, en contraste con el SiO_2 , las películas de oxinitruro y nitruro de silicio tienen excelentes propiedades de difusión por eso exhiben una acción protectora frente a la difusión de impurezas y la corrosión.

1.4 MOTIVACION Y OBJETIVOS.

Hay bastante información en la literatura científica acerca de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del óxido nitrurado de silicio así como sus aplicaciones cada vez mas importantes, por tal motivo, la síntesis de estos materiales proporcionará conocimientos y aplicaciones importantes y el presente trabajo se propone obtener los parámetros de preparación de las películas delgadas de oxinitruro de silicio (SiO_xN_y) y su caracterización morfológica y estructural por análisis de rayos X (XRD), Espectroscopia IR por Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopía de luz (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución (UHRTEM).

Ya que se trata de desarrollar una tecnología de fabricación, caracterización óptica y estructural, con sus respectivas aplicaciones, entonces se tendrán que determinar los parámetros adecuados para la fabricación de las películas de oxinitruro de silicio, por lo que el presente trabajo pretende obtener lo siguiente:

Parámetros de fabricación:

- Reactivos y concentración M de las soluciones.
- Presión P y Caudal de aire Q_a .
- Caudal de la solución Q_s .
- Tiempo de rociado pirolítico t_r .
- Temperatura del substrato T_s .
- Temperatura del tratamiento térmico T_t .
- Tiempo de tratamiento térmico t_t .
- Periodo del equipo de rociado P.

0

- Distancia entre el pulverizador y el sustrato **D**.
- Acidez de la solución **pH**.

Análisis Microestructural

- **Conocer las características granulares y la influencia del tamaño de grano.**
- Conocer la **crystalinidad** o **amorficidad** del material.
- Conocer las características geométricas de los granos a escala atómica.
- Conocer la dependencia del tamaño de los granos con respecto a los distintos parámetros de fabricación.
- Conocer su respuesta espectral.

Aplicaciones practicas.

- **Diseñar** un dispositivo de radiación pasiva.
- Evaluar la eficiencia de las muestras como radiador pasivo.

CAPITULO 2

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 **TECNICA DEL ROCIADO PIROLITICO (TRP)**

En general el proceso de la obtención por TRP puede realizarse en forma directa o indirecta, dependiendo de la forma de transportación de las gotas pulverizadas hacia la superficie del sustrato para obtener el material.

En el caso de pulverización directa no hay selección de las gotas de rocío, todos caen al sustrato. Las gotas son aceleradas hacia abajo, debido a la presión del gas portador y al efecto de la gravedad.

En el caso de pulverización indirecta se hace una selección de las gotas de rocío, de acuerdo a su velocidad y tamaño, esto es posible hacerlo cuando estos ascienden arrastrados por el flujo de gas portador llegando solo las mas finas a la superficie del sustrato, las gotas mayores a cierto tamaño vuelven a la solución residual que precipita por acción de la gravedad.

El esquema presentado en la fig.2.1 corresponde al sistema de pulverización indirecta que se empleó para obtener las películas de SiO_xN_y , los detalles están descritos en las referencias [28, 23 1.

El equipo consiste de una cámara de vidrio(a) el cual sirve de colector para el reciclaje de la solución y dentro del cual se encuentra el pulverizador (p), una tobera superior de vidrio (b) por donde ascienden las gotas mas finas hasta llegar al sustrato donde se llevará a cabo la reacción pirolítica. El conjunto cámara y tobera está acoplado a un sistema móvil (c) con movimiento de vaiven horizontal, la presión y el flujo de gas portador se controló con un manómetro (d) y un flujímetro (e) respectivamente, estos parámetros se mantuvieron en 310 kPa y 12 lt/min, el sustrato se mantuvo fijo orientado horizontalmente hacia abajo, al mismo tiempo que se mantenía fijo a una plancha caliente (O, todo el sistema de rociado se encontraba dentro de una campana extractora (g) para transportar los gases remanentes de la reacción pirolítica.

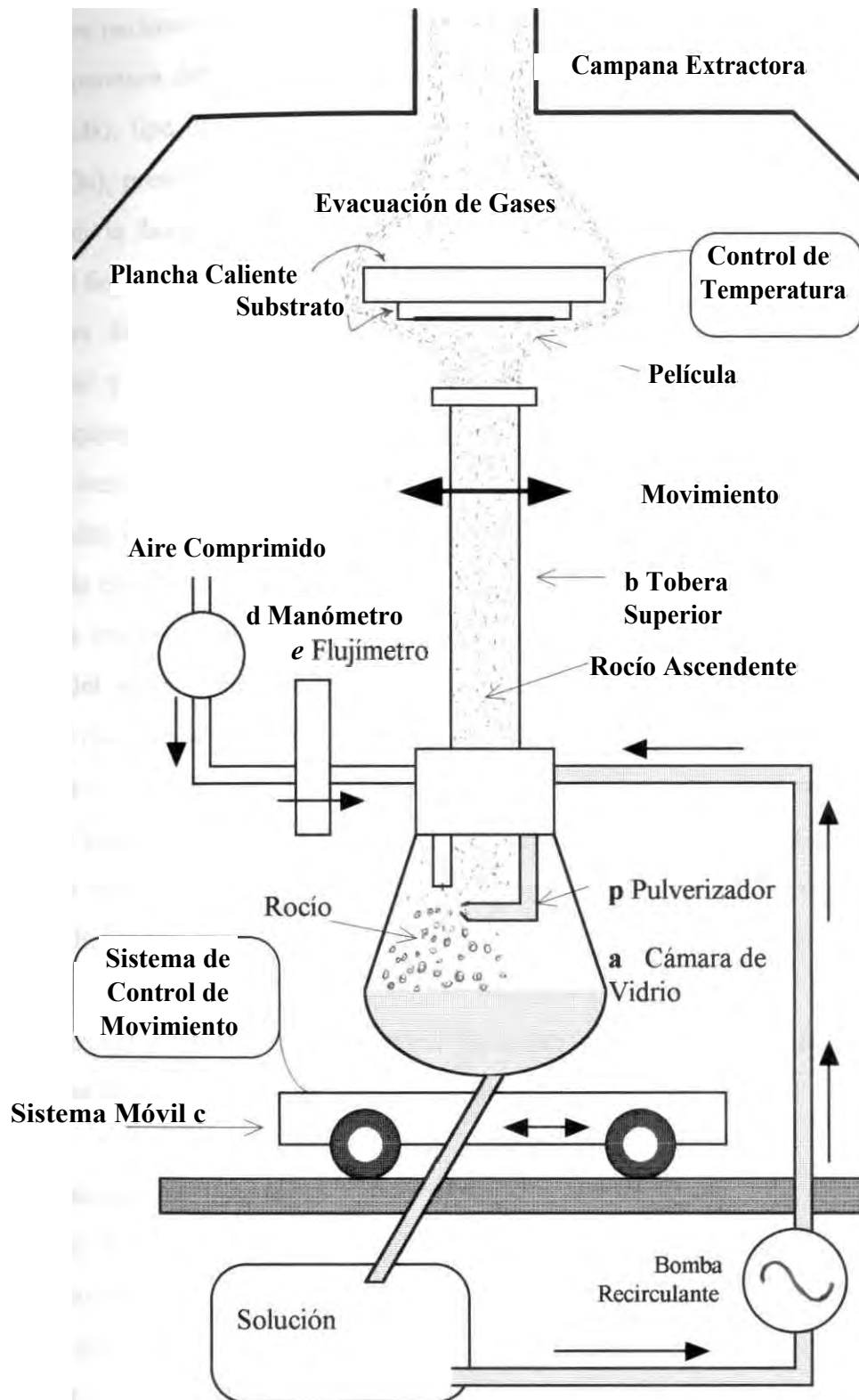


fig. 2.1 Esquema del sistema de rociado pirolítico indirecto empleado para la fabricación de películas delgadas de SiO_xN_y

Los parámetros importantes a controlar para obtener películas de buena calidad son la temperatura del sustrato (T_s), concentración de la solución (M), acidez de la solución (pH), tipo de solvente utilizado (generalmente agua o alcohol), caudal de la solución (Q_s), presión de aire (P), caudal de aire (Q_a), distancia entre el pulverizador, geometría de la boquilla de la tobera y el sustrato, Tamaño y uniformidad de las gotas de rocío, el tiempo de rociado y el de tratamiento térmico.

Las fuerzas que intervienen en el movimiento de las partículas, son la gravitacional y la de Stokes, cuando estas fuerzas se equilibran, las gotas de cierto tamaño adquieren una velocidad constante, en este caso se dice que han alcanzado su velocidad límite, de este modo las gotas son seleccionadas y luego impactadas (acompañadas de las gotas mas pequeñas) sobre el sustrato, las gotas mas grandes retornan a la cámara (a) y podrán ser recicladas para volverlas a utilizar.

La inversión del flujo y el alargamiento de la tobera permiten alejarse lo suficiente del vórtice turbulento hasta llegar sobre el sustrato en un régimen de flujo laminar del rocío en la zona "b".

La atomización de la solución se llevó a cabo con un nebulizador de flujo cruzado en los que el aire a alta presión atraviesa el extremo del capilar en ángulo recto, debido a la alta velocidad del aire en el extremo del capilar se crea una depresión que arrastra al liquido en forma de finas gotas de rocío, en la fig. 2.2 podemos apreciar en detalle la forma de este atomizador.

Teniendo en cuenta la forma de generar las gotas que serán transportadas hacia el sustrato, se pueden clasificar en dos tipos de atomizadores.

Atomizador neumático

Un flujo de aire a una velocidad que arrastra consigo un liquido que fluye a través de un capilar, el liquido se divide en finas gotas de algunas micras de diámetro, la velocidad que adquieren las gotas les permiten alcanzar el sustrato, este tipo de atomizador produce una alta dispersión en el tamaño de la gota, que bien puede ser seleccionado con un adecuado mecanismo de transporte, estos poseen la gran ventaja de su bajo costo y diseño simple.

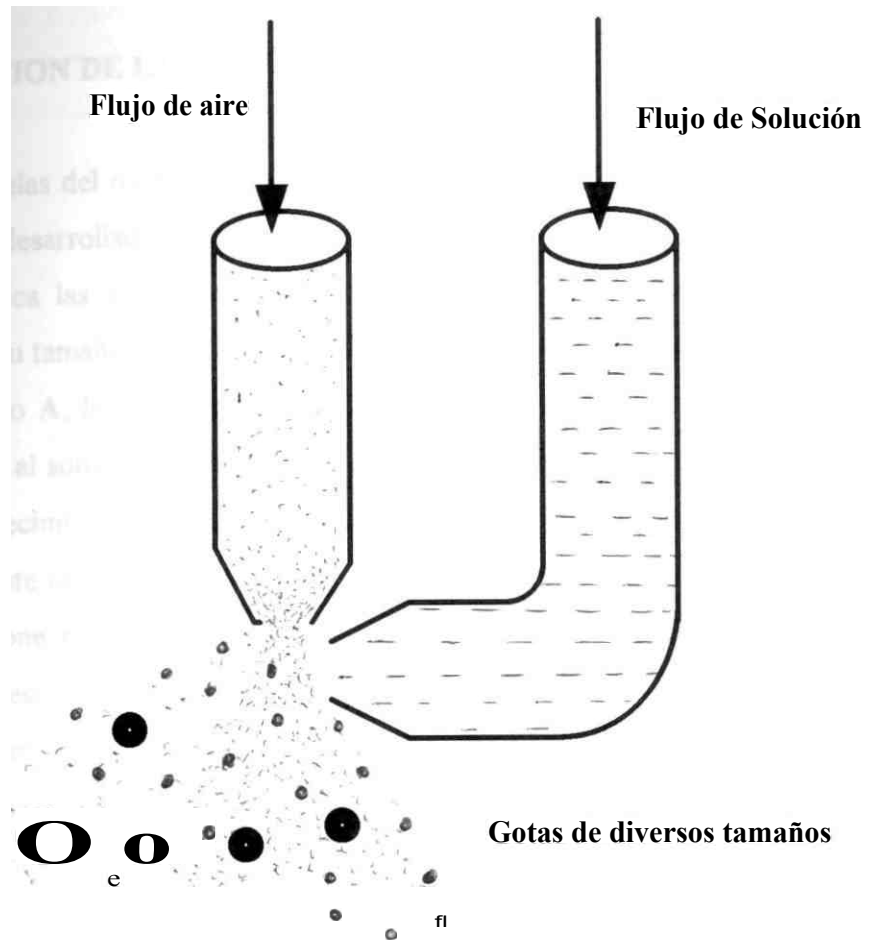


fig. 2.2 Corte del atomizador de flujo cruzado empleado para el rociado pirolítico.

Atomizador Ultrasónico.

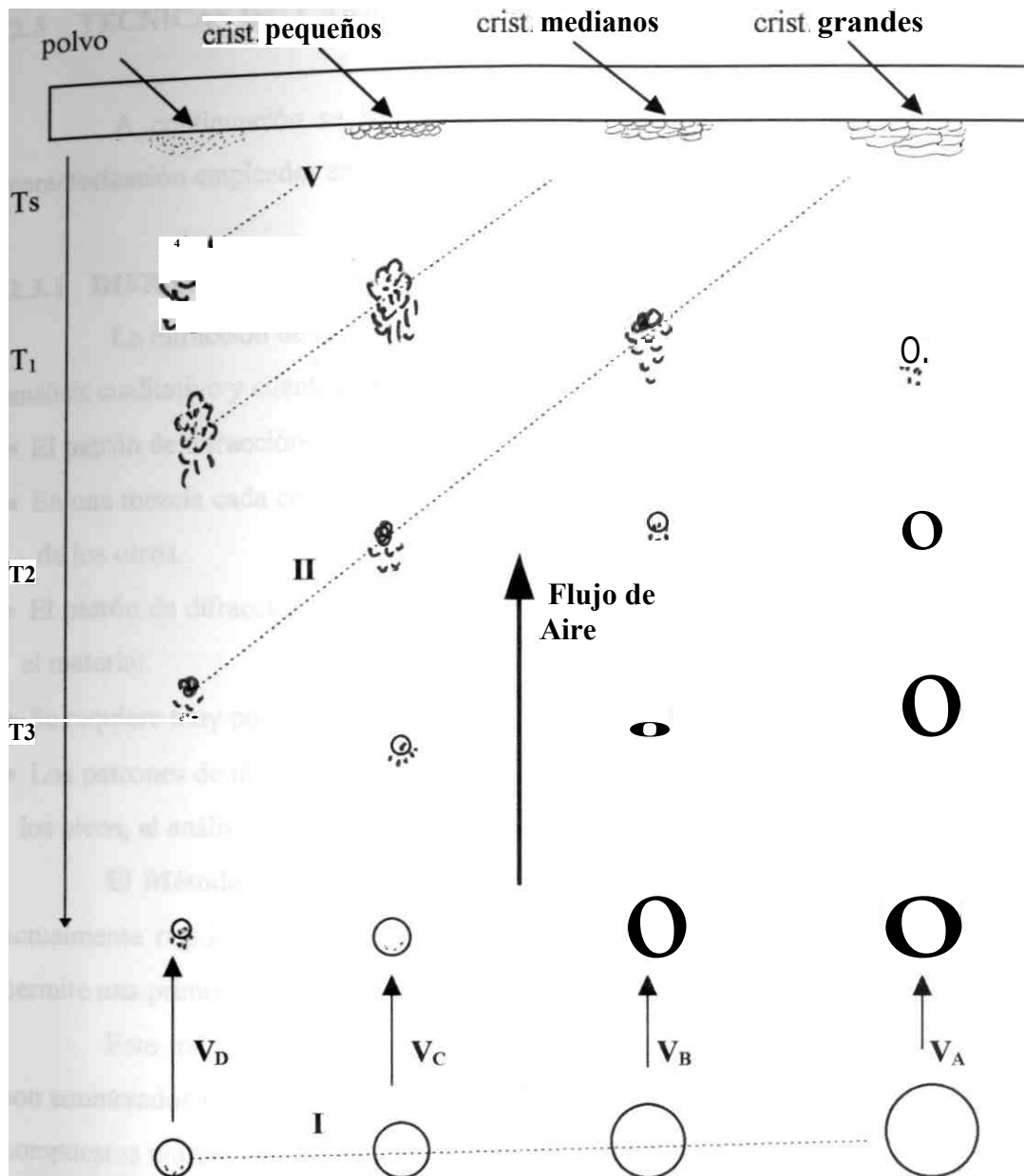
La oscilación de un cristal piezoeléctrico sobre la superficie de un líquido reproduce una nube de finas gotas que luego son transportadas hacia el sustrato por medio del flujo de aire, las gotas producidas son bastante uniformes en tamaño, su implementación es más complicada y sus costos son comparativamente mayores que los neumáticos.

2.2 PREPARACION DE LAS PELICULAS DE SiO_xN_y

Las películas del óxido nitrurado de silicio se han producido por la técnica del rociado pirolítico desarrollado en el Lab. de películas delgadas de la UNI [14, 22, 23 24, 28], en esta técnica las gotas de rocío sometidas a los diversos cambios dependen especialmente de su tamaño, en la fig. 2.3 podemos apreciar los procesos mas frecuentes.

En el caso A, la temperatura es muy baja, el solvente de la gota se evapora después de llegar al sustrato y el soluto se descompone en fase sólida propiciando de esta manera el crecimiento cristalino. en el caso B, la temperatura es algo mayor pero aún baja, el solvente se evapora antes de llegar al sustrato, el soluto llega al sustrato pero se descompone también en fase sólida. la película generada está compuesta de cristalitas superpuestos que no permiten el crecimiento cristalino de las próximas gotas.

En el caso C, la temperatura es adecuada para que el solvente se evapore rápidamente, el soluto sólido se sublima o se funde y es vaporizado, aquí la convección de la microatmósfera amortigua la llegada de las partículas hacia el sustrato y se produce la descomposición química (pirólisis) al contacto con la superficie, formándose así películas de gran adherencia y de buena calidad. En el caso D, la temperatura es alta, se produce la descomposición química prematuramente, las partículas del óxido formado alcanzan el sustrato en fase sólida formándose una película de mala calidad y de pobre adherencia, aquí la convección genera un freno que estimula la evaporación precoz de las gotas, no permitiendo de esta manera que se forme la película ideal.



A

Nivel I: gotas de tamaño variado A B C y D

Nivel II: Partículas secas y húmedas.

Nivel III: Vapor y partículas húmedas.

Nivel IV: Partículas secas sólidas)

fig. 2.3 Efectos que ocurren a las gotas de rocío de diferentes tamaños en las proximidades del substrato, aquí $T_s > T_1 > T_2 > T_3$ y $v_d > v_c > v_b > v_a$

2.3 **TECNICAS DE CARACTERIZACION**

A continuación se hace una breve discusión de las principales técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo [8, 29, 35]:

2.3.1 **DIFRACCION DE RAYOS X XRD**

La difracción de rayos X (como de electrones) es la técnica más utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases. Las principales cualidades de esta técnica son:

- El patrón de difracción de polvo es característico de cada material.
- En una mezcla cada compuesto (o fase) muestra un patrón de difracción independiente de los otros.
- El patrón de difracción muestra el grado de combinación de los elementos químicos en el material.
- Se requiere muy poca cantidad de material para realizar los análisis.
- Los patrones de difracción pueden permitir, mediante la medida de las intensidades de los picos, al análisis cuantitativo de las fases presentes en la mezcla.

El Método **Hanawalt** de Análisis Cualitativo, standarizado por la **ASTM** y actualmente regido por el **JCPDS** (Join Commitee on Powder Diffraction Standards), permite una primera aproximación en la identificación de los patrones de difracción [29].

Este método consiste en emplear el **PDF** (Powder Diffraction File) en donde son enumerados y detallados todos los difractogramas (experimentales o teóricos) de los compuestos conocidos. Existe para cada compuesto una ficha en donde se detallan: el método utilizado para su obtención, los parámetros de red, las distancias **interplanares** correspondientes a las posiciones de los picos encontrados, las intensidades de estos picos y los índices de **Miller** correspondientes, sin embargo para poder utilizar estas fichas, es necesario identificar cuál utilizar. Para este fin se usa el método de los tres picos: La experiencia muestra que en general basta con considerar los tres picos mas intensos. La lista de todos los compuestos con sus tres pares **(d,I)** (posición, intensidad) más importantes es editada en volúmenes que cubren miles de sustancias inorgánicas; esta lista es puesta al día constantemente.

- Se ubica la ficha **ASTM** correspondiente y se compara la lista de las distancias d experimentales con las de las fichas. La especie cristalina es identificada con certeza si las dos listas concuerdan (teniendo en cuenta los errores de medida).

Hay que señalar los límites de este método, en primer lugar, no se encontrará una ficha de compuesto que no haya sido identificado, en segundo lugar, hay que tener en cuenta que la textura cristalina cambia considerablemente las intensidades de los diferentes picos de **difracción**, y en consecuencia, la identificación con las tres líneas más intensas se vuelve sumamente difícil. En tercer lugar, y sobretodo cuando los picos están superpuestos (caso de los minerales por ejemplo), pueden existir ambigüedades complementarias a fin de evitar toda confusión.

A continuación se describen dos de los principales métodos mas utilizados para el estudio de los cristales (no trataremos aquí los métodos utilizados en el estudio de los **monocristales**).

Si bien el método descrito es ampliamente utilizado, actualmente, y gracias a los progresos de la informática, se dispone de las fichas y los volúmenes en la memoria de las computadoras. Eso significa que todo el trabajo manual de identificación puede ser llevado a cabo automáticamente, siempre que se le den al ordenador todas las informaciones necesarias (elementos presentes, elementos posibles, elementos inexistentes).

Método de **Debye-Scherrer**

Este método es utilizado para el estudio de polvos, una representación geométrica del dispositivo que emplea este método se muestra en la fig. 2.5. El rayo incidente es filtrado por un **colimador** para obtener un haz estrecho que irradia la muestra, esta ultima esta ubicada en un cilindro circular.

La cámara conteniendo la muestra es un cilindro en cuyo eje se sitúa la muestra y en cuya pared interior se pone un film fotográfico sensible a los rayos X. Cuando los rayos irradian sobre la muestra, cada familia de planos (**hkl**) difractan hacia direcciones que cumplen la Ley de **Bragg**. Obtenemos así en el film rayas situadas a diferentes

distancias. Midiendo el radio del cilindro experimental y midiendo las distancias entre las rayas obtenidas, podremos obtener los valores de los ángulos difractados 2θ , esta información nos permitirá conocer las distancias interreticulares de la muestra. Generalmente se hace girar el capilar conteniendo la muestra, sobre su propio eje a fin de aumentar el número de partículas que contribuyen a cada reflexión. Por supuesto se deben evitar errores de montaje o de interpretación; este método presenta las ventajas siguientes:

- Se requiere muy poca cantidad de material (menos de 1 mg).
- Se cubre prácticamente todas las reflexiones posibles de los planos.
- El sistema es muy simple y de poco costo.

A pesar de estas ventajas, el método representa como inconvenientes precisamente que las dimensiones de las muestras deben ser pequeñas. Además, interpretar las intensidades de las reflexiones es más complicado que por el método del difractograma que se analizará a continuación.

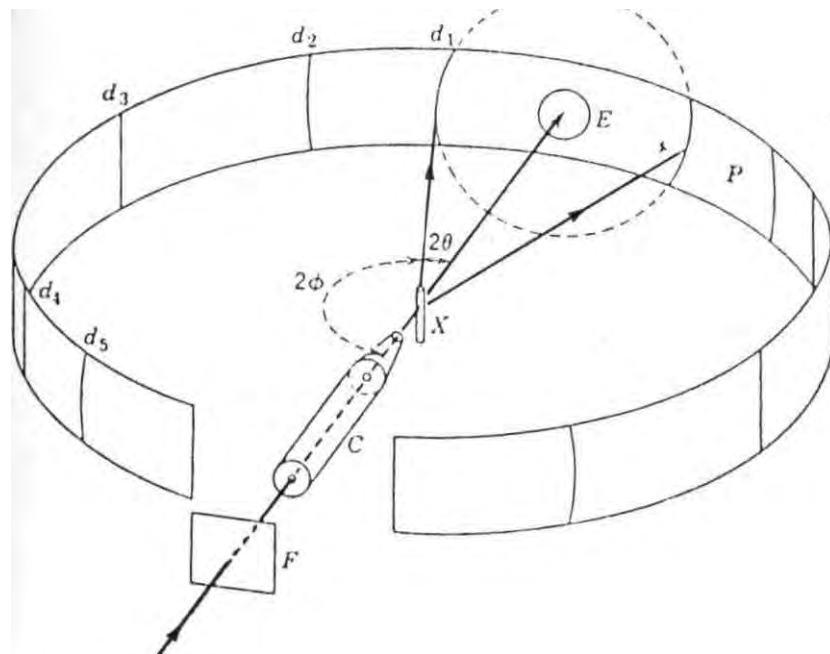


Fig. 2.5 Esquema de la disposición geométrica del difractómetro de Debye-Scherrer.

Difractómetro de polvos.

Es un sistema que utilizando el mismo método de Debye-Scherrer y donde se ha reemplazado la cámara cilíndrica por un goniómetro y el film por un detector que gira alrededor de la muestra.

El esquema más utilizado es el llamado de Bragg-Brentano (ver fig. 2.6). En esta configuración, la fuente de rayos X y el detector son tangentes a una circunferencia goniométrica, en cuyo centro se encuentra la muestra. Se hace girar la muestra con una velocidad igual a la mitad de la velocidad de giro del detector, así, si la muestra hace un ángulo de θ con el rayo incidente, el detector hace un ángulo de 2θ con este mismo. Las rotaciones se utilizan para evitar que la radiación no sea obligada a atravesar la muestra para los ángulos de incidencia pequeños, con la muestra fija, la intensidad incidente sería reducida de manera considerable.

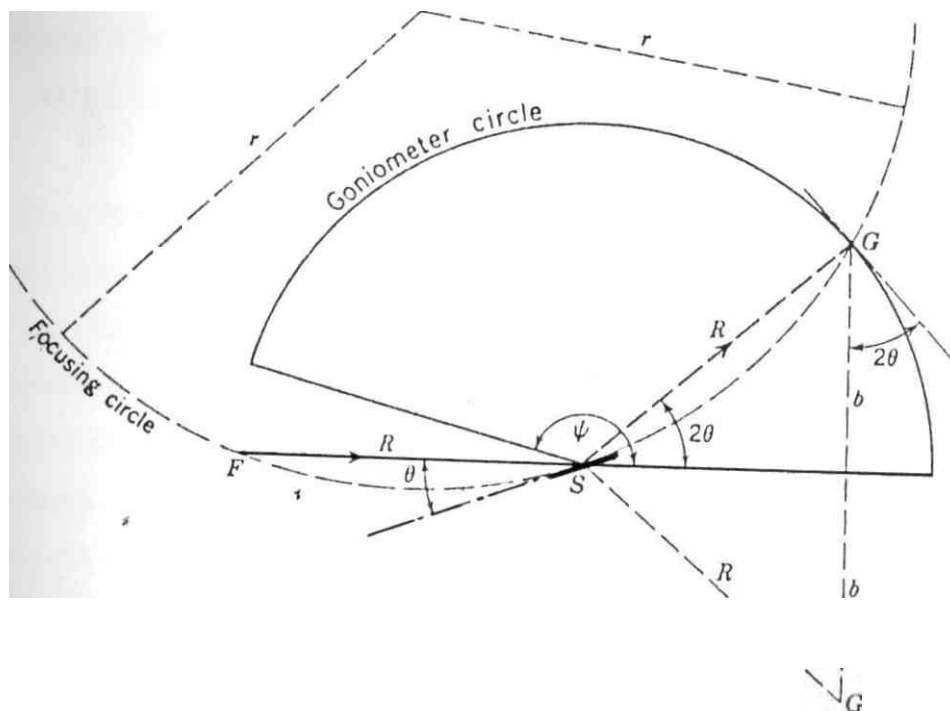


Fig. 2.6 Diagrama de un montaje difractométrico de Bragg-Brentano.

La intensidad difractada es recogida por el detector quien convierte en una señal proporcional. Se obtienen líneas de difracción para los ángulos que satisfacen las

condiciones de Bragg. Cada pico en el diagrama obtenido corresponde a una familia de planos (hkl).

El montaje goniométrico tiene una serie de dispositivos destinados a asegurarse de la buena monocromaticidad de la radiación y de la exactitud de las informaciones recogidas, estos dispositivos especiales son:

- Filtro destinado a eliminar la línea $K\beta$.
- Ranuras para concentrar el haz, antes y/o después de la muestra.
- Soporte para colocar la muestra.
- Platina micrométrica para asegurar la buena posición de la muestra, de las ranuras, etc.
- Sistemas de rotación para provocar las rotaciones de la muestra y el detector.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El equipo se sustenta en el diseño del interferómetro de Michelson. La fig. 2.7 muestra el esquema de un FTIR cuyo funcionamiento se puede resumir como sigue:

La radiación colimada de una fuente infrarroja, A, incide en el partidor de haz, (básicamente una película de germanio) Como su nombre lo indica, se encarga de dividir el rayo incidente en dos partes iguales, un haz es transmitido a través de B y se dirige hacia el espejo fijo C, el otro haz es reflejado en B y se dirige al espejo móvil D, los rayos son reflejados en las superficies de los dos espejos y recombinados en el partidor de haz, la interferencia destructiva o constructiva ocurrirá dependiendo de la posición relativa del espejo móvil respecto al espejo fijo. (cuando las distancias del partidor de haz a los espejos fijo y móvil son iguales, tenemos interferencia constructiva, porque la diferencia entre los caminos ópticos es cero.

Cuando la retardación óptica no es cero, los rayos de las dos ramas del interferómetro pueden estar desfasadas, entonces ocurre interferencia destructiva, y por lo tanto la intensidad se reduce.

El haz resultante pasa a través de la muestra donde se da una **absorción**, y entonces continua **hacia el detector**.

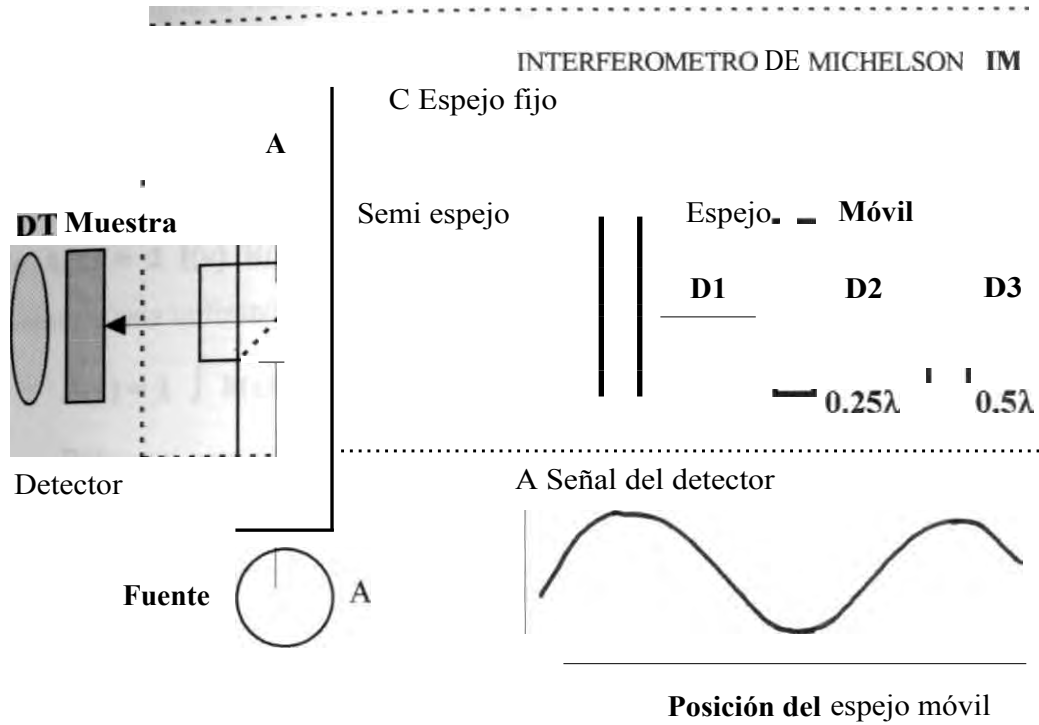


fig. 2.7 Esquema de un FTIR. Se muestra las tres partes básicas: La fuente A, el interferómetro de Michelson IM y el detector D Obtenido de [27]

Es importante tener en cuenta que cada punto del interferómetro representa la suma de componentes de cada frecuencia modulada. Cada punto contiene información de la totalidad de la región infrarroja a la cual el detector es sensible. En realidad el detector da cuenta de todas las frecuencias simultáneamente.

Para un interferómetro de Michelson ideal, [50] la expresión matemática para la intensidad $I(x)$ de radiación monocromática retardada x , viajando hacia el detector es:

$$I(x) = 2 I R T [1 + \cos (2 \pi \nu x)] \dots\dots\dots (2.1)$$

y para luz policromática tenemos:

$$I(x) = \int 2 I(\nu) R(\nu) T(\nu) [1 + \cos(2\pi \nu x)] d\nu \dots\dots\dots (2.2)$$

donde ν , es el número de onda (el recíproco de la longitud de onda) de la radiación en el gas o vacío en el interferómetro, $I(\nu)$ es la intensidad de la radiación dependiente del número de onda ν que incide sobre el partidor de haz, para el número de onda y se satisface: $R(\nu) + T(\nu) = 1$. Siempre que se asuma que la eficiencia del partidor de haz es igual a 100%. La parte variable del interferograma es llamada la función interferograma, $F(x)$ que se expresa como:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\nu) \cos(2\pi \nu x) d\nu \dots\dots\dots (2.3)$$

donde $A(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) R(\nu) T(\nu) d\nu$. Idealmente las intensidades espectrales, $A(\nu)$, son obtenidas de esta utilizando el teorema de la transformada de Fourier:

$$A(\nu) = 2 \int_0^{\infty} F(x) \cos(2\pi \nu x) dx \dots\dots\dots (2.4)$$

Entonces para obtener un espectro de transmitancia por FTIR, lo que se debe hacer es coleccionar el interferograma sin muestra y una transformada de Fourier de este, esto es, la intensidad de la radiación a ese número de onda versus el número de onda obtenido. El rango dado en número de onda que tiene un FTIR está dado por la fuente, partidor de haz y detector. Luego se puede colocar la muestra, coleccionar el interferograma y con ello obtener la transformada de Fourier, obteniéndose así un segundo espectro de intensidad. La transmitancia se obtiene finalmente dividiendo el segundo espectro obtenido entre el primero.

Los espectrómetros dispersivos trabajan razonablemente bien. sin embargo la gran cantidad de piezas móviles, la complejidad del sistema óptico, así como la baja velocidad de sensado los hacen menos aconsejable que los FTIR.

A continuación se muestra una serie de bandas características de los modos vibracionales de enlaces involucrados con los productos posibles

Nro de Onda (cm 1)	Enlace	Modo de vibración
450-460	Si-O-Si	rocking [16]
640	HSi-OSi ₂	bending perpendicular al plano [15]
790	HSi-OSi ₂	bending en el plano [16]
810	Si-O-Si	bending [16]
840-860	Si-N	stretching [15]
845	(SiH ₂) _n	bending [16]
890	(SiH ₂) _n	wagging [16]
935	H ₂ -SiO ₂	bending [16]
975	H ₂ -SiO ₂	wagging [16]
1050-1050	Si-O-Si	stretching asimétrico TO [52]
1200	Si-O-Si	stretching asimétrico TO [52]
1545	NH ₂	bending [16]
1620	H ₂ O	deformación [52]
2000	Si-H	Stretching [16]
2095	Si-H	Stretching [16]
2185	Si-H	Stretching [16]
2245	Si-H	Stretching [16]
3320-3390	N-H	stretching [16]
3300-3400	OH, Si-OH	stretching cluster [16]
3450-3490	NH ₂	stretching asimétrico [15]
3640	OH	stretching aislado [15]

Tabla 2.1 Resumen de los picos de absorción para los enlaces que involucran al Si, H, O Y N, indicando su posición espectral en cm⁻¹, el tipo de enlace y referencia.

Molécula diatómica	D₀298/Kcalmol-l	Do298/KJmol-l
H-Si	=< 71,5	=< 299,2
H-N	=<81	=<339
Si-Si	78,1 +-2,4	326,8 +-10
H-O	102,2	427,5
H-H	104,204	435,99
N-Si	105 +- 9	439 +- 38
O-O	119,11+-0,04	498,36+-0,17
N-O	150,71+-0,03	630,57+-0,13
Si-O	191+-3,2	799,6+-13,4
N-N	225,94+-0,14	945,33+-0,59

1

Tabla 2.2 Resumen de las energías de enlace de moléculas diatómicas que pueden estar en las reacciones de la síntesis del SiO_xN_y

La tabla 2.2 muestra la energía de los enlaces para moléculas diatómicas, donde la débil energía de enlace H-Si de la especie H₂-SiO₂, la hace susceptible a romperse fácilmente a altas temperaturas, energía que va seguida de enlaces H-O. Efecto que determina el decaimiento del pico a 935 cm⁻¹, asignado al modo vibracional wagging del enlace.

La amplia banda de absorción entre 3000 y 3700 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones stretching fundamentales de diferentes grupos hidroxilo.

A continuación se muestran algunas frecuencias de vibración de los grupos **SiH** en diferentes localizaciones de su configuración:

a **2000 cm⁻¹**

Si
Si-Si-H
Si

a **2095 cm⁻¹**

Si
Si-Si-H
Si

Si **H**
O
Si
Si **H**

O
Si-Si-H
Si

O H
Si
Si **H**

a **2185 cm⁻¹**

O
O-Si-H
Si

O H
Si
O H

a **2245 cm⁻¹**

O
O-Si-H
O

2.3.3 MICROSCOPIA DE LUZ (MO)

La **microscopía de luz** es una técnica básica importante ya que proporciona información de las características morfológicas, mostrando la población de defectos superficiales, fases, granulometría, anisotropías, actividad óptica y demás detalles, [36] sin embargo es una técnica que presenta limitaciones si se trata de determinar estructuras cristalinas y el tipo de crecimiento que se produce en las películas.

El poder **resolvente** de un microscopio de luz, está definido por la habilidad del objetivo para poder distinguir con claridad dos puntos del objeto separados una distancia mínima d [30], el valor que adquiere este poder **resolvente** es proporcional a la apertura numérica **NA** de la lente objetiva, si el ángulo entre el máximo de orden cero y el primero es α (fig 2.8), la longitud de onda usada es λ , y si μ es el índice de refracción del medio entonces

$$\text{sen } \alpha = \lambda / d \dots\dots\dots (2.5)$$

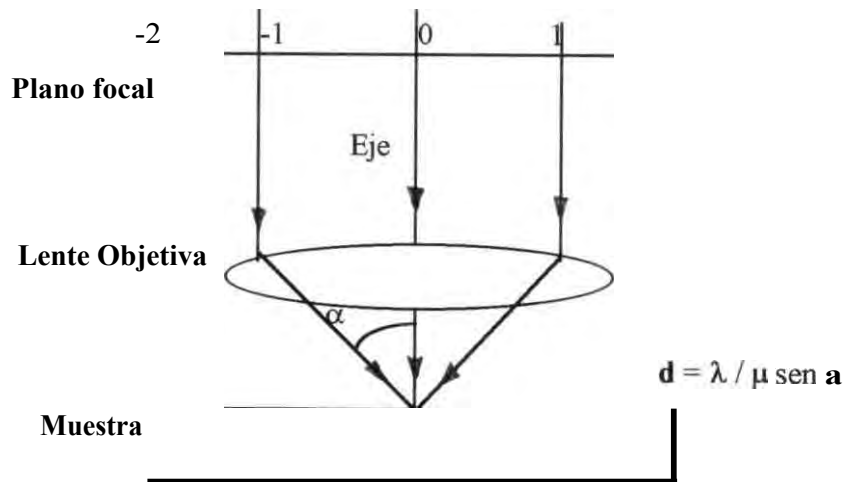


Fig. 2.8 Relación entre la distancia d del objeto y en ángulo α entre los máximos de orden cero y uno para una longitud de onda λ

La expresión $\frac{\lambda}{2 \text{NA}}$ se denomina apertura numérica **NA**, y si la formación de la i_{mag} en va combinada con una lente ocular entonces, el máximo valor de la distancia resuelta es:

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{NA}_{\text{ob}}} \dots\dots\dots (2.6)$$

Por ejemplo la resolución de un **microscopio** que usa luz verde ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$) y un buen objetivo de **NA = 1,3** es:

$$d = 5000 \text{ \AA} / 2 \times 1,3 = 1900 \text{ \AA} = 0,19 \text{ \mu m}$$

la **magnificación M** en este caso está dado por la relación:

$$M = (\text{Mag Obj}) \times (\text{Mag Ocul}) \times (\text{Dist de Proy}) / 250 \dots\dots\dots (2.7)$$

donde 250mm corresponde a la distancia de mayor comodidad de la visión normal.

Las técnicas que han derivado corresponden principalmente al tratamiento del contraste, los que pueden ser logrados mediante procesos de interferencia o por control de la amplitud, esta última es la que se usa en el presente trabajo y dependen específicamente del tipo de iluminación y de su control mediante diafragmas.

De acuerdo al tipo de iluminación, las técnicas pueden ser de **iluminación transmitida** o de **iluminación por reflexión**, en ambos casos es posible iluminarlos oblicuamente y lograr las técnicas de campo oscuro (cuando el haz central queda fuera del eje óptico).

Mediante la técnica de campo oscuro, podemos observar con mejor definición, detalles de la muestra, algunas veces es muy adecuado para medir tamaño de granos. Experimentalmente se usa un diafragma especial denominado diafragma de campo oscuro, el cual consiste de un círculo opaco de menor diámetro que la lente condensadora, que es situado concéntricamente después de la lente condensadora y antes de la muestra, la altura de la lente condensadora debe ser tal que el enfoque de la misma coincida con una zona oscura en la muestra y los rayos marginales sean los únicos que iluminen oblicuamente a la muestra, de tal manera que se observe el fondo oscuro y las partículas brillantes, este arreglo se encuentra mostrado en la **fig 2.9**.

Un microscopio de luz puede alcanzar **magnificaciones** hasta de **2500X** y una resolución de **300 nm**.

La **microscopía** de luz es una herramienta básica que proporciona información de las características, así como la escala de algunos defectos superficiales; sin embargo es

una técnica que presenta limitaciones si se trata de determinar la estructura y el tipo de crecimiento que se produce en las películas.

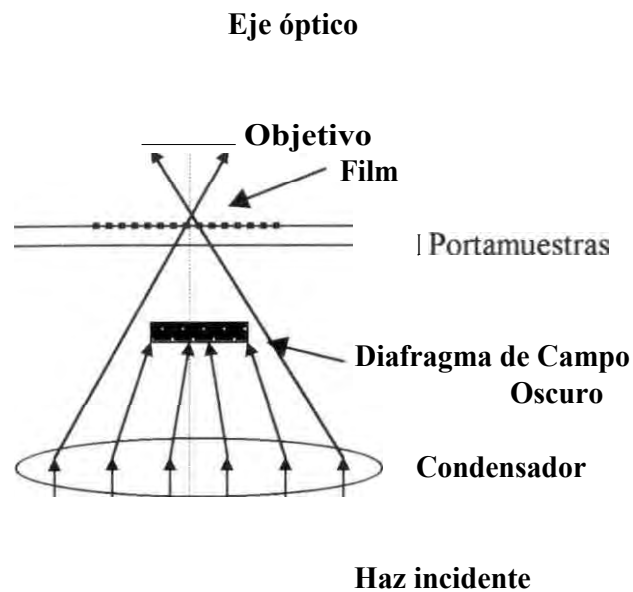


fig. 2.9 Esquema de la iluminación para la técnica del Campo Oscuro

2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) (fig. 2.10), es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos y se caracteriza por poseer una gran profundidad de foco [1, 2, 6, 7]. Debido a la utilización de un gran número de señales que provienen de la interacción de los electrones con el sólido nos permiten obtener amplia información sobre, por ejemplo, la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un SEM son: La profundidad de foco F (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (Función de Transferencia, en el que influye un poco la muestra) y la resolución (en el que la muestra tiene un influencia alta). La profundidad de foco es la distancia a lo

largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que su imagen se torne borrosa, la "borrosidad" es medida a partir del diámetro del disco de mínima confusión d , cuando ese disco no es más grande que la resolución obtenida a una amplificación M , por medio de la ecuación:

$$F = d / a \quad (2.5)$$

Para por ejemplo, una imagen de $100 \mu\text{m}$ formada con 1000 líneas, la resolución es $0.1/M$ en milímetros. Entonces $d = 0.1/M$ y $F = 0.1/M\alpha$, donde a es la divergencia del haz electrónico (la mitad de la divergencia angular de la apertura utilizada). De este modo, si utilizamos una apertura de 5 miliradianes y una amplificación de 100X, la profundidad de foco de un SEM será de 200 micrones, mientras que para un microscopio óptico con estos mismos valores pero con aperturas estándares, es de 2 micrones. [1,2,3,7,19]

Con este aparato se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, ya que, como se mencionó, su profundidad de foco es mucho mayor que en un microscopio óptico, razón por la cual esta técnica da una imagen de gran tridimensionalidad aparente. Por lo tanto, el SEM puede ser extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. Como su empleo y manejo son relativamente sencillos, y pueden adaptarse fácilmente otras técnicas analíticas (como un detector de rayos X característicos), su uso se ha popularizado extraordinariamente. En los modernos SEM los aumentos posibles sólo son ligeramente inferiores a los logrados con un MET. Sin embargo, la resolución de este equipo depende directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer. En la práctica, ese tamaño es bastante pequeño, pero no podemos esperar resoluciones mayores de, digamos, los 5 nanómetros para este tipo de equipos.

El SEM está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella.

Este proceso puede ser ilustrado con ayuda de la fig. 2.10. Supóngase que tenemos una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (Monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones

detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto la imagen de la pantalla es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada de la superficie. La fig. 2.11 a muestra un SEM mientras que la fig. 2.11 b muestra una imagen tomada con él.

Cuando el haz de electrones (con un diámetro $D < 20 \text{ nm}$) impacta sobre la muestra, se generan varios tipos de señales, como lo mencionamos anteriormente. Sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, si no a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Ya que la dispersión de estas colisiones semeja una pera por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor. Por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra, generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen.

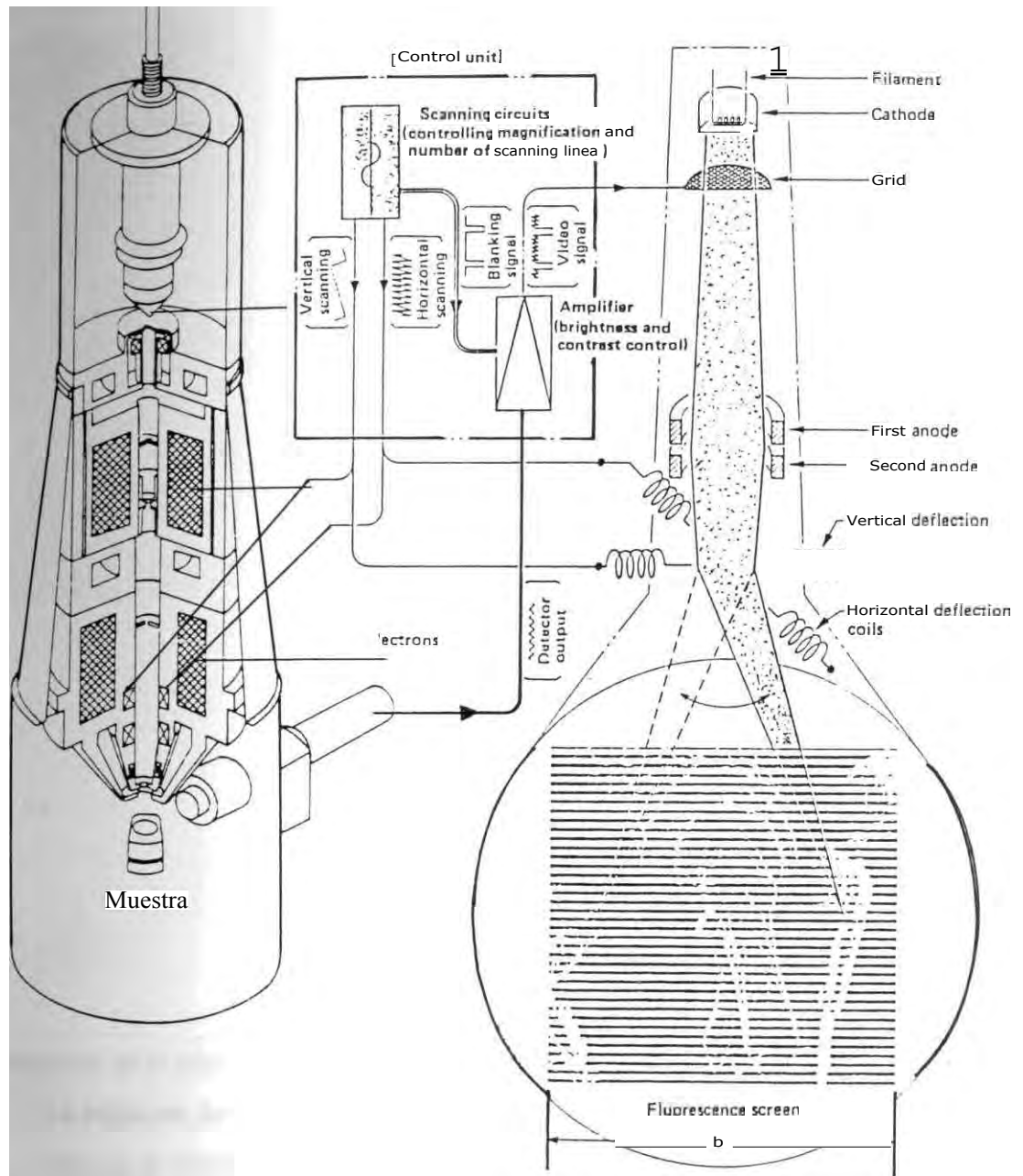
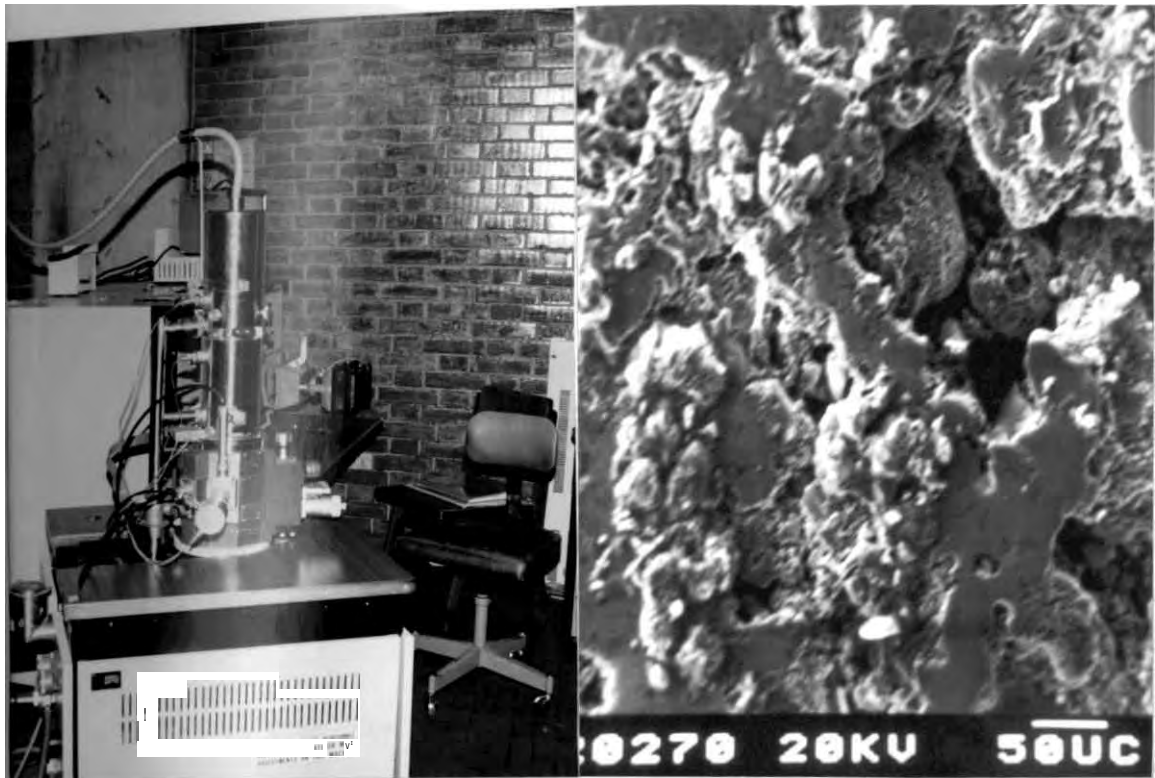


fig. 2.10 de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido



*fig. 2.11 a) Vista fotográfica del SEM Hitachi S-500 y
b) una fotografía del mismo equipo*

El contraste en el SEM se produce también por los mecanismos usuales que se comentaran en el caso del TEM, pero presenta muchas ventajas, como son:

La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación, lo cual es problema serio en el TEM.

- No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación como sucede en el TEM.
- Las **fotografías** se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la **desgasificación** de la película fotográfica.

Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

Los tipos de aplicaciones del SEM en la ciencia de los materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química, dispositivos electrónicos y experimentos de procesos dinámicos.

Análisis de textura por SEM

La caracterización del material antes y después del proceso de fabricación es fundamental para la comprensión de las propiedades obtenidas, seguido del cambio de la textura durante el proceso de la deformación plástica puede dar informaciones sobre los mecanismos puestos en juego.

Anisotropía plástica

El proceso de deformación plástica implica un **reacomodamiento de los granos** de un **policristal**. Este movimiento provoca una redistribución local (anisotrópica) de las deformaciones elásticas, por supuesto, al suma de las deformaciones elásticas en la **muestra** es nula, esta **anisotropía plástica** es pequeña en la mayoría de los casos, pero es importante en los casos de textura muy marcada.

2.3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Es cierto que el microscopio electrónico en todas sus versiones produce imágenes y en ese sentido estamos viendo a través de él, sin embargo, la imagen depende en gran medida del modo en que se formó. Si enviamos un haz de electrones que cruzan por la región A se encuentran con cierto tipo de material que los dispersa. Sin embargo, los electrones que pasan por B sufren una interacción diferente, puesto que son átomos de otra naturaleza o el ordenamiento que presentan frente al haz no es el mismo que en A y por lo tanto dispersan los electrones de distinta forma.

La imagen formada refleja la habilidad de diferentes partes de la muestra para dispersar electrones. Este aspecto de la **microscopía electrónica** muchas veces es ignorado por los usuarios del microscopio: el microscopio electrónico es un instrumento

que nos revela las diferentes habilidades para **interaccionar** con los electrones de cierta manera. No necesariamente lo que estamos viendo corresponde a lo que visualmente se esperaría ver de una muestra. En ese sentido el nombre de microscopio es incorrecto; tal vez un nombre más apropiado sería "dispersor de electrones" o **espectrómetro de emisión de electrones secundarios**", etc. Sin embargo, indiscutiblemente la palabra **microscopía** electrónica tiene un lugar ya ganado [1, 2, 3, 5, 10,12, 13,19].

En rigor, el microscopio electrónico pertenece a la familia de los aceleradores **de partículas**, y su gran diferencia con estos aparatos es que las señales se usan para producir imágenes y no espectros como en muchos aceleradores. **Espectroscopía y microscopía** son dos formas distintas de estudiar el mismo fenómeno. De hecho, el enorme éxito del microscopio ha hecho que algunas **espectroscopías** se estén convirtiendo en **microscopías**.

La conclusión de todo lo anterior es que, para interpretar una imagen en la **microscopía** electrónica, es necesario realizar ciertos cálculos, que nos permitan apreciar completamente los cambios de contraste. Esto es particularmente crítico en áreas **relacionadas** con la caracterización de materiales. Por ejemplo, la imagen de un defecto del cristal va a depender enormemente de los parámetros que se tienen al momento de observarla. En la metodología del trabajo científico que estudia estructuras con el microscopio electrónico, es necesario hacer modelos del sólido, estudiar y calcular su imagen teóricamente y compararla con la imagen experimental, como se mostrará en la sección de los análisis cristalinos. Una vez que se ha logrado compatibilizar las dos imágenes, se considera si el modelo que se está proponiendo es correcto o incorrecto.

Actualmente no se puede concebir un laboratorio de **microscopía** electrónica en el cual no se realicen a su vez cálculos computacionales sobre las imágenes del **microscopio**. De hecho esto ha abierto el campo de una nueva definición de resolución **que** es la llamada "resolución interpretable". Es decir, no basta obtener una imagen, sino que debemos ser capaces de interpretarla. Esto depende de muchos parámetros y de la posibilidad de realizar cálculos confiables. El desarrollo actual de la teoría nos limita a espesores muy delgados de la muestra en los cuales podemos interpretar una imagen.

Podemos ahora mencionar algunos de los usos del **MET**, **Primeramente**, **asumiremos que los arreglos atómicos de los sólidos pueden actuar como rejillas de difracción**, el patrón de **difracción de un** cristal producirá una serie de picos bien

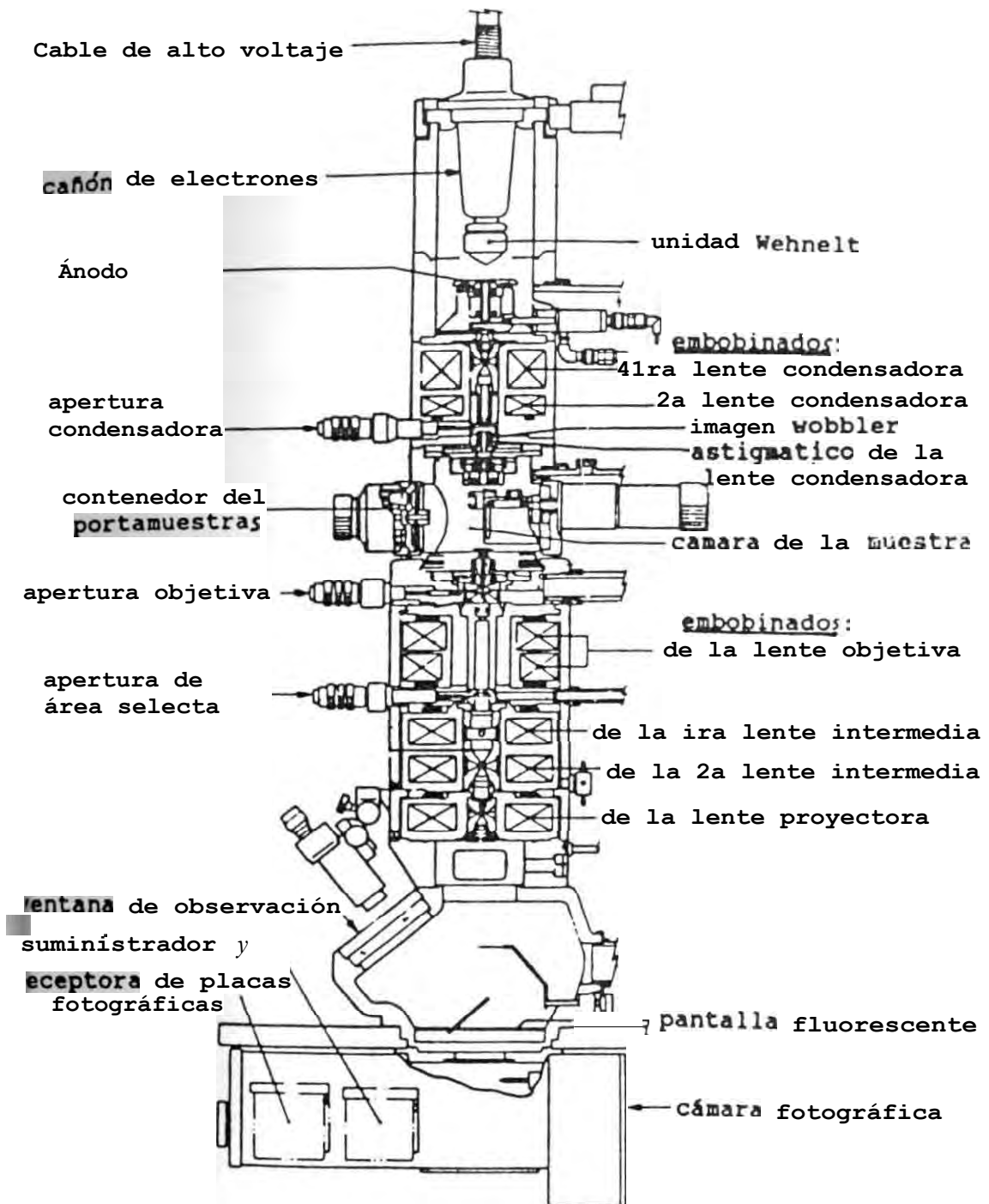


Fig. 2.12 Esquema del TEM Jeol 100-CX del IFUNAM, este instrumento fue usado para hacer la caracterización en el presente trabajo.

definidos. En este tipo de patrones, midiendo las distancias y con las calibraciones adecuadas, es posible determinar el tipo de estructura cristalina del material. Podemos también conocer su red cristalográfica con todos sus parámetros y características. Más aún, los investigadores en difracción de rayos X desde hace mucho tiempo han estado obteniendo patrones de difracción de diferentes compuestos preparados especialmente, la Unión Internacional de Cristalografía publica tablas de distancias interatómicas para cada compuesto, dado que estas distancias son intrínsecas del cristal. De aquí que por medio de la difracción de electrones podamos también obtener el tipo de compuesto que forma nuestro sólido, comparando las distancias interplanares obtenidas con las tablas de rayos X, aunque debe considerarse que las intensidades de los picos son diferentes con radiación de electrones que las obtenidas con rayos X. Por lo tanto, la difracción electrónica es un poderoso método para hacer microanálisis. Por ejemplo, cuando la misma muestra se sometió a un análisis químico de rayos X característicos en el microscopio electrónico de transmisión, el resultado sólo indicó, por ejemplo Mn y no O, por la característica de los detectores usados para microanálisis. La difracción en cambio, determinó que la muestra tenía Mn_2O_3 , implicando una diferente idea sobre su origen.

Ejemplos de imágenes y difractogramas se pueden observar ampliamente en el capítulo 3.

Ensanchamiento de los picos de difracción

Hay que diferenciar los efectos que pueden producir el ensanchamiento de un pico de difracción pues él es el resultado de la contribución de varios factores como se puede apreciar en la fig.2.13

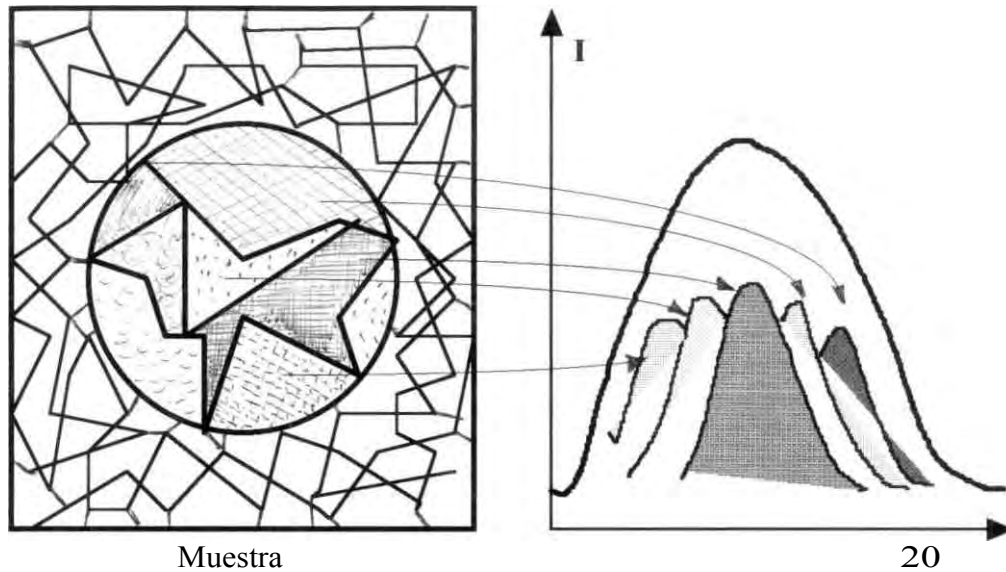
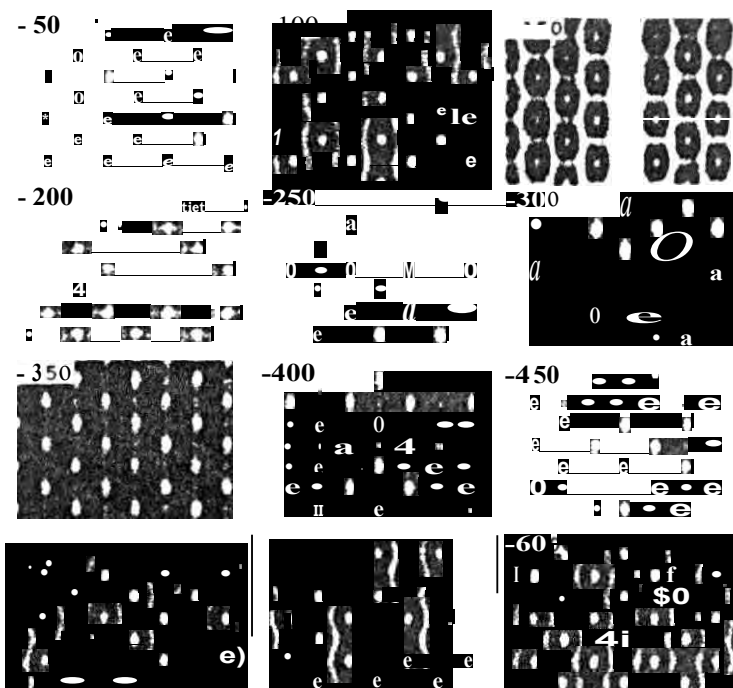


fig. 2.13 Ensanchamiento instrumental: El volumen irradiado, el volumen difractado, la geometría de la muestra, la monocromaticidad del haz incidente, la fineza de los diafragmas; estos son esos factores que »fluyen en la forma del pico de difracción detectado. [29]

2.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ULTRA ALTA RESOLUCION (HRTEM)

Actualmente existen varias opciones en el funcionamiento del TEM que permiten ir más lejos. Con el perfeccionamiento de las técnicas de maquinado de piezas polares y el mayor entendimiento de la óptica electrónica, ha sido posible fabricar microscopios con resolución cada vez mayor, de tal manera que los microscopios actuales pueden obtener una resolución interpretable menores al Å. Esto ha permitido la observación directa de columnas atómicas en cristales, es decir, los microscopios electrónicos modernos nos permiten también ver agrupaciones atómicas tal como se muestra en la fig.2.14. No obstante, aquí debe considerarse que en realidad estamos viendo una proyección de la muestra a través de una cierta orientación. Nuestra imagen en condiciones ideales es una proyección de la estructura atómica. Para hablar con más propiedad, la imagen será una proyección del potencial cristalino de la muestra, a lo largo del eje de observación.

La posibilidad de usar lentes más grandes con piezas polares de **gaps** mayores, hace posible introducir muestras más grandes o aditamentos para estudiar la muestra dentro del microscopio electrónico. La aberración esférica puede reducirse igual que la cromática y por lo tanto habrá mayor resolución interpretable.



*fig. 2.14 Simulación de imágenes por **UHRTEM** de **NiO** de 150 Å de espesor, en el eje de zona **[001]**, para desenfoques de -50 a -600 Å en pasos de 50 Å y voltaje de aceleración de electrones de 300 keV.*

Para lograr mejores resoluciones no todo consiste en aumentar el voltaje de aceleración, ya que el haz electrónico produce daños considerables a la muestra, por lo tanto, también se debe trabajar a la par para encontrar el método adecuado que nos permita hacer las muestras más estables cuando se quieran analizar con estos tipos de microscopios electrónicos.

La posibilidad de observar estructuras a nivel atómico ha abierto nuevas puertas de entendimiento sobre la naturaleza de los defectos en los sólidos y ha generado información tecnológica y científica muy valiosa. Sabemos ahora muchas cosas sobre la estructura de los materiales que nos han permitido modificar sus propiedades.

La resolución (**R**) del Microscopio electrónico se puede expresar en función de la longitud de onda de los electrones (λ) y de aberración esférica de la lente objetiva (**C_s**) mediante la siguiente relación:

$$\mathbf{R} = 0,66 \mathbf{C}_s^{1/5} \lambda^{4/5} \quad \text{..... (2.9)}$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración entre 600 y 1000 **kV**, se requiere usar una lente objetiva con **C_s** = 3 mm si es que se quiere alcanzar una resolución de 2Å.

Para este trabajo se utilizo el microscopio de ultra alta resolución **JEOL 4000EX** con **C_s** nominal de 1 mm, voltaje de aceleración máximo de 400 **kV** y resolución de 1,7 Å, pertenecientes al Instituto de Física de la **UNAM**.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoques de la lente objetiva deben ser tomados en cuenta para dar una interpretación correcta de la estructura mostrada en las imágenes. Una de las relaciones importantes de **UHRTEM**, que involucra los efectos de la aberración esférica se refiere al cambio de fase **X(k)** entre un haz de electrones dispersado en un ángulo y otro haz no dispersado es la siguiente:

$$\mathbf{X}(\mathbf{k}) = \pi [\mathbf{C}_s \mathbf{k}^3] / 2 + \mathbf{D}_f \mathbf{X} \mathbf{k} \quad \text{..... (2.10)}$$

donde $\mathbf{k} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j}$ es el vector de dispersión, $|\mathbf{k}| = (\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2)^{1/2} = 1$; $\mathbf{u} = \mathbf{x} / \mathbf{X}f$, $\mathbf{v} = \mathbf{y} / \mathbf{X}f$ y **D_f** es el desenfoque de la lente objetiva. Hay también otros términos que pueden ser incluidos para estimar errores en la **cromaticidad**, divergencia del haz y ruido mecánico, la relación que toma en cuenta estos aspectos es conocida como función de transferencia de contraste (**CTF**); un ejemplo de funciones de contraste para diferentes desenfoques se muestra en la fig. 2.15... el contraste de fase en alta resolución es la parte imaginaria de la **CTF**.

El valor de desenfoque óptimo es conocido como el **desenfoque de Scherzer**, expresado como:

$$\mathbf{D}_{\text{sch}} = (1,5 \mathbf{C}_s)^{1/3} \quad \text{..... (2,8)}$$

Que se obtiene al igualar a cero la diferencial de la **CTF**.

Cuando se analiza una muestra es evidente que hay que tener en cuenta otros aspectos como por ejemplo el espesor y la naturaleza del material, en la fig. 2.15,

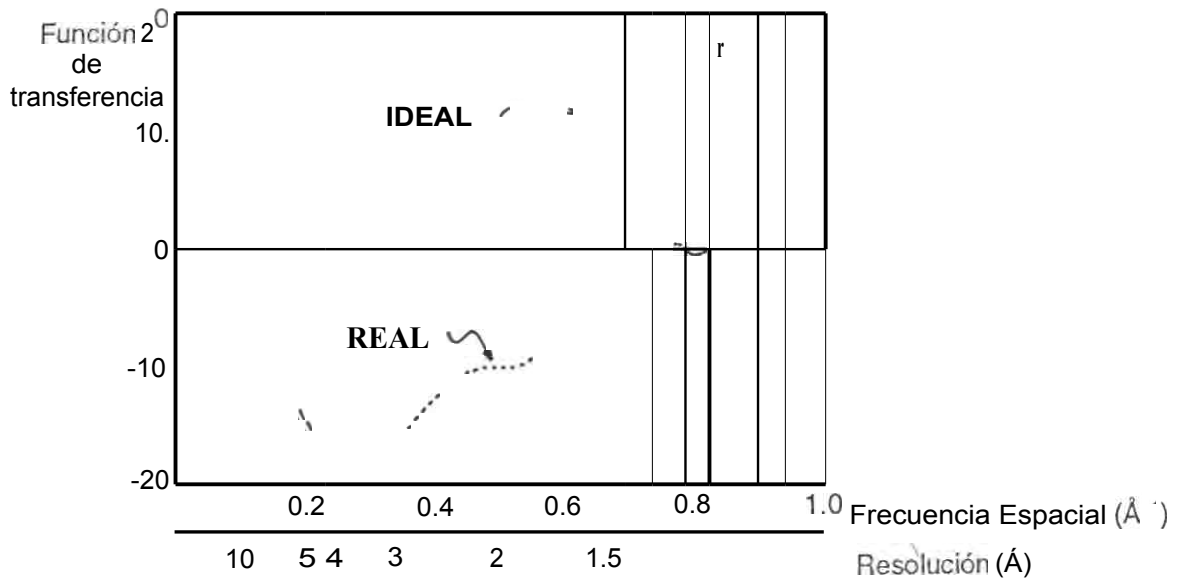


fig. 2.15 Gráfico de las funciones de transferencia de contraste ideal y real del UHRTEM JEOL 4000 EX del IFUNAM

podemos observar que para diferentes valores de desenfoque en una película de NiO de un espesor de 150 Å orientada en la dirección [001], las imágenes son muy diferentes. Estas consideraciones muestran que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección, La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simuladores de imágenes por computadora para optimizar la búsqueda de información, para efectuar tal procedimiento se requiere información de la muestra como la del instrumento de UHRTEM.

Algunas de las condiciones requeridas para que la obtención de una imagen sea una representación del potencial cristalino de la muestra son las siguientes:

- i. El haz debe estar alineado a lo largo de un eje de zona en la dirección en la cual se desea obtener la imagen.
 - El astigmatismo tienen que ser corregido totalmente.
 - La muestra debe ser lo suficientemente delgada para que la aproximación de fase débil sea válida.

- iv. El desenfoco de la lente objetiva debe ajustarse convenientemente para que la transferencia de contraste sea óptima. Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado, en particular para el Microscopio **JEOL 4000EX**, el desenfoco óptimo está alrededor de 400 Å.

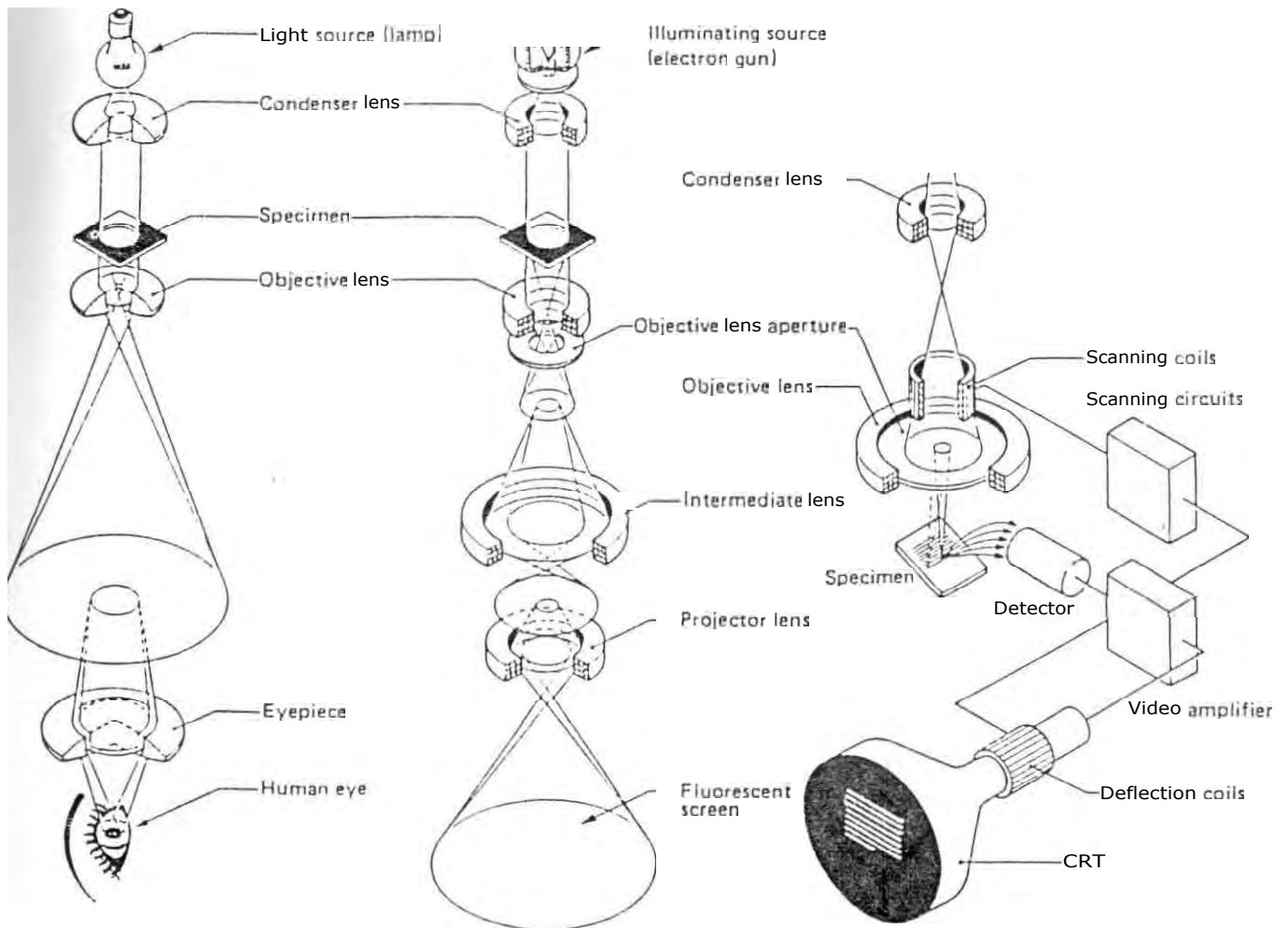


fig. 2.16 Esquema comparativo entre los microscopios de luz, electrónico de transmisión y electrónico de barrido.

2.4 EL PROCESO DE RADIACION PASIVA

La radiación pasiva es el proceso de emisión de la radiación infrarroja proveniente de la energía del cuerpo en el cual esta soportado la película emisora, para aplicar esta propiedad puramente **radiativa** hay que aislar el dispositivo enfriador de los efectos de la convección y la transmisión de calor del medio ambiente. Esta propiedad enfriadora es posible solo si se dispone de cielo claro, pues esta **radia** a muy bajas temperaturas y el recubrimiento puesto frente a el busca el equilibrio térmico logrando con ello enfriarse en algunos casos hasta 25 °C debajo de la temperatura ambiental nocturna, y 10°C debajo de la temperatura ambiental **diurna**[15, 17,]. Esta propiedad enfriadora del cielo claro es conocido desde hace mucho tiempo, pues en muchos casos es la causante de las frías "heladas" que destruyen los cultivos.

En la fig. 2.17 podemos apreciar los espectros de radiación de un cuerpo negro radiando a dos temperaturas, la radiación solar debajo de la atmósfera terrestre y la sensibilidad relativa del ojo humano, se ha comprobado que la radiación atmosférica tiene un comportamiento cuyo máximo de emisión coincide con la del cuerpo negro radiando a 50°C, el rango en la cual se encuentra este máximo de radiación se encuentra entre 8 y 13 micrones de longitud de onda, al diseñarse los enfriadores **radiativos** se optimizan centrando el pico de la radiación en este mismo rango (ver fig. 1.1).

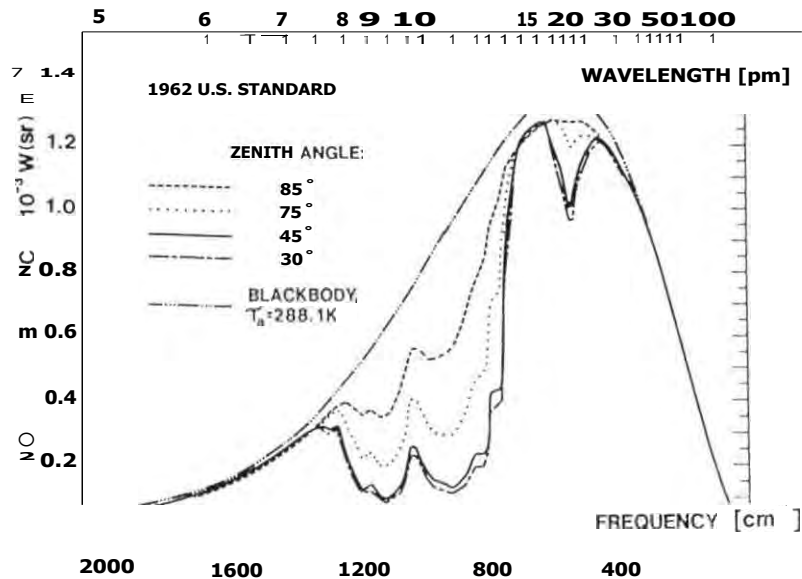


fig. 2.17 Radiación solar incidente en la superficie de la tierra, sensibilidad relativa del ojo humano y radiación de cuerpo negro a 0 y 50 °C.

La emisión puramente radiativa se produce tal como se indica en la fig. 2.18, aquí se está teniendo en cuenta la necesidad de una alta reflectancia al espectro visible del substrato de aluminio ($I_{VIS} \geq R_{VIS}$), y un alta emitancia del recubrimiento selectivo de SiO_xN_y ($A_{IR} \geq E_{IR}$).

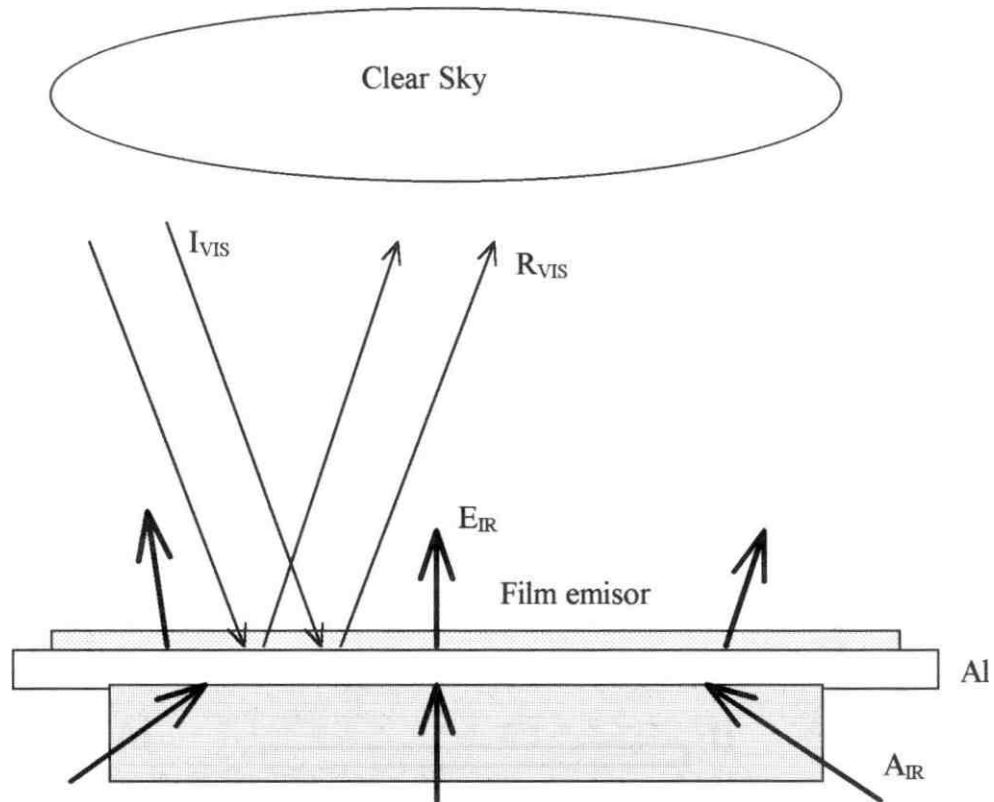
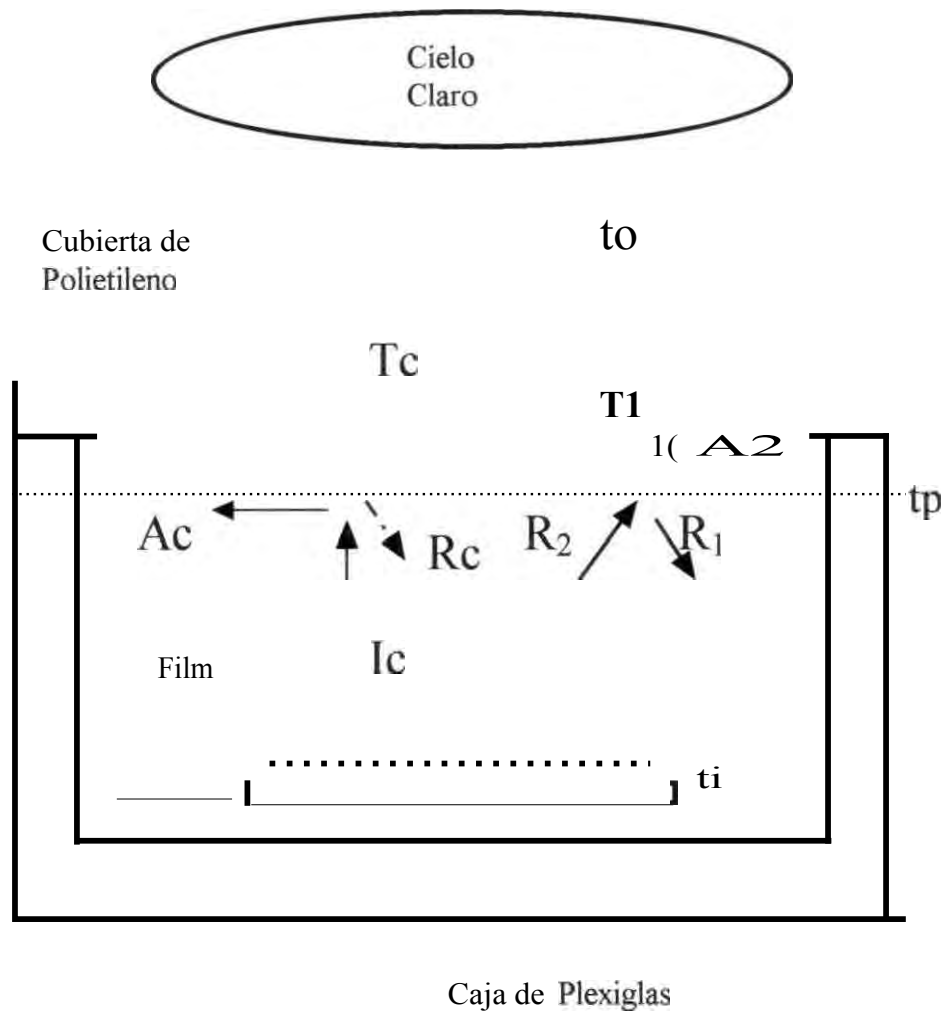


fig.2.18 *La idea básica para obtener una alta reflectancia es usar una superficie metálica muy pulimentada tal como el aluminio, y cubriendo esta con un emisor selectivo como el SiO_xN_y en el rango entre 8 y 13 μm . Eligiendo un espesor apropiado de la película se puede maximizar la emisión de modo que cubra enteramente el rango de la ventana atmosférica.*

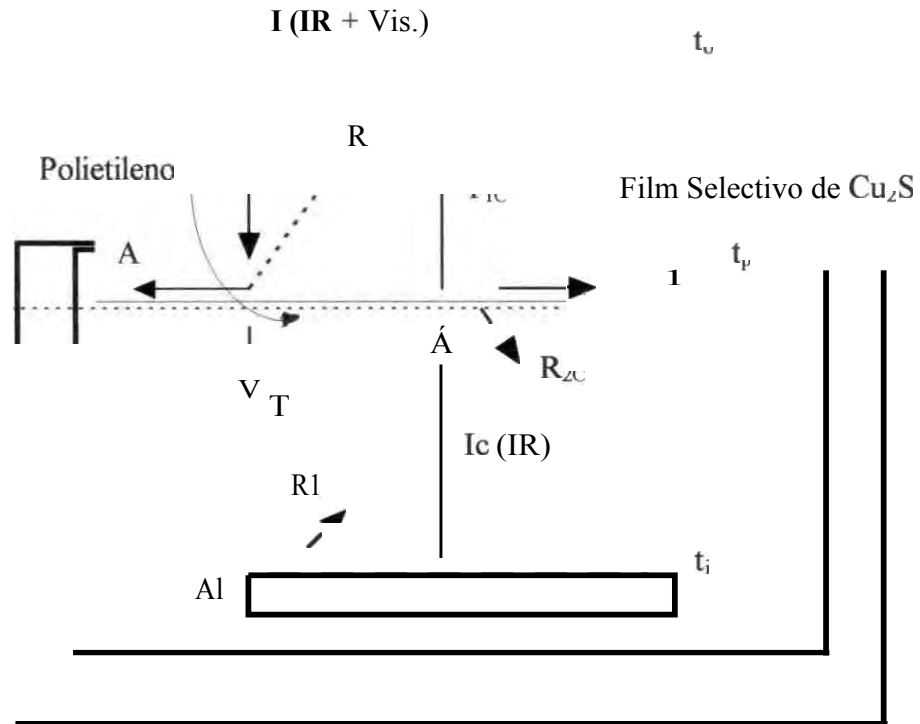
Para el mejoramiento del rendimiento como dispositivo emisor en condiciones ambientales se emplea una cubierta de **polietileno** la cual tiene una gran transparencia en el espectro visible y en la ventana atmosférica, lo cual permite aislar al dispositivo de los efectos de la convección y transmisión del calor ambiental, pero a la vez dejar pasar la radiación IR proveniente del sustrato.



- I_c : Radiación de la película
- T_c : Transmisión de I_c por el **polietileno**
- A_c, A_2 : Absorción del **polietileno**.
- R_c, R_1 : Reflexión del **polietileno**.
- T_i, t_p, t_o : Temperatura del sustrato, **polietileno** y exterior respectivamente

Fig. 2.19 Esquema de la radiación de las películas de SiO_xN_y/Al dentro del dispositivo refrigerador.

Con la finalidad de bloquear la radiación visible del exterior (de modo que pueda aprovecharse el cielo claro diurno) se han concebido películas selectivas como el **Cu₂S** los cuales tienen alta **reflectancia** en el rango visible y muy alta **transmitancia** en el rango IR especialmente en la ventana atmosférica (para poder irradiar desde el interior hacia el exterior), el esquema de las radiaciones involucradas en el proceso se pueden apreciar en la fig. 2.20



- I (IR + Vis): Radiación exterior incidente.
- T : Radiación exterior transmitida.
- A : Radiación exterior absorbida.
- R_1 : Reflexión de la radiación exterior.
- I_c (IR): Radiación IR de la película emisora.
- T_{ic} : Radiación transmitida de la película emisora.
- R_{2C}, A_{2C} : Reflexión y absorción IR del polietileno
- T_i, t_p, t_o : Temperatura del substrato, polietileno y exterior respectivamente

fig2.20 Esquema de la radiación incidente I (IR + Vis) y la radiación IR del material a enfriarse dentro del dispositivo enfriador.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentarán los resultados obtenidos en el presente trabajo, en cada caso se describirá el equipo utilizado, las condiciones de operación y parámetros importantes para la obtención de las películas de oxinitruros de silicio.

Las muestras usadas para el presente trabajo han sido preparadas en el Lab. de Películas Delgadas de la Fac. de Ciencias de la UNI, para ello se han usado diferentes condiciones de temperatura, tiempos de rociado, tiempos y temperatura de recocido así como la concentración de los reactivos y de los dopantes.

Parte del proceso de caracterización han sido realizados en el IFUNAM y la UNI, y la parte aplicativa se hizo en colaboración con el Weizmann Institute of Science de Israel.

3.1 PREPARACION DE LAS PELICULAS DE SiO_xN_y

Limpieza de las substratos

Los substratos que en el presente trabajo se han utilizado son laminas portaobjetos para microscopios de luz, se lavaron con agua y detergente y luego se sometió a una fuerte vibración ultrasónica en una cubeta con agua destilada (cubeta ultrasónica Cole Parmer 8850) por 10 minutos, el secado de la misma se efectuó en una estufa.

3.2 ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SiO_xN_y

En la determinación de los parámetros de obtención de películas, empezamos por tratar de reproducir los parámetros bajo los cuales anteriormente se obtuvieron películas de otros compuestos; sin embargo se encontró un primer inconveniente. Los trabajos anteriores reportados han sido realizados en sistemas acuosos homogéneos, sin embargo el sistema a trabajar consta de dos fases: una de ellas es la disolución y la otra las pequeñas partículas sólidas del soluto, lo que corresponde entonces a una disolución sobresaturada propiamente dicha. Por tanto no es sorprendente encontrar, que los parámetros antes reportados, no

aporten mucho en la obtención de la película de óxido de silicio, veamos a continuación las influencias que definen los parámetros de obtención de una buena película.

Influencia de la temperatura del sustrato

Las películas de óxido y oxinitruro de silicio, a partir de soluciones saturadas en medio amoniacal (de 0,05 M de $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) fueron tratadas térmicamente durante 40 minutos, en cada muestra se les mantuvo en ese tiempo a 100, 150, 200, 290, 300 y 350 °C respectivamente, el resultado en su totalidad fue de una pobre adherencia de la película al sustrato.

Influencia del tratamiento térmico en la adherencia de la película

Para mejorar las condiciones de adherencia se ensayó procesos alternativos, empleándose una concentración de 0,05 ppm y variando los tiempos de rociado y de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, (los datos respectivos se pueden apreciar en la tabla 3.1). De estas pruebas, los mejores resultados con respecto a la calidad de la adherencia, fueron obtenidas dándoles un tratamiento térmico entre 20 y 30 minutos, debemos de hacer notar que el grosor de la película depende del tiempo de rociado.

En la tabla 3.1 podemos apreciar la variación de los parámetros de tiempo de rociado y temperatura de tratamiento térmico que se emplearon para obtener la adherencia óptima de la película

A continuación se muestra la secuencia empleada en la preparación de la solución amoniacal silícica

Acido silícico hidratado



(1) Disolución en 100 ml de NH₄OH al 25 %

(2)*

(3) Agitación

Solución amoniacal silícica

(2) La preparación de soluciones dopadas de nitrógeno, requieren la adición de la sal nitrato de amonio, como paso adicional correspondiente a la preparación de soluciones de películas de óxido de silicio*

OBS. Las cantidades se determinarán de los resultados experimentales.

Influencia de la concentración de la solución

Obtenida una buena adherencia en dos etapas (de rociado y de tratamiento térmico), se procedió a determinar la influencia de la concentración en la obtención de las películas, para lo cual se hicieron pruebas de deposición variando las concentraciones, y la temperatura de tratamiento térmico, el tiempo de rociado se mantuvo fijo en 30 minutos, los datos respectivos lo podemos apreciar en la tabla 3.2.

Etapas	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	
Spray	5'	130	150
T. Térmico	10'	250	
Spray	20'	130	
T. Térmico	20'	150	
Spray	15'	130	
T. Térmico			
Spray	20'	130	
T. Térmico	30'	130	160
Spray	20'	130	
T. Térmico	15'	210	
	30'	250	
Spray	40'	130	
T. Térmico	0'		
Spray	40'	130	
T. Térmico	20'	150	
Spray	30'	130	
T. Térmico	30'	350	

Tabla 3.1 Variación de los parámetros de tiempo de rociado y temperatura de tratamiento térmico para obtener la adherencia óptima de la película.

Los resultados de estas pruebas manifestaron que la mejor adherencia de la película se logra cuando la concentración es de 0.05 M.

Conc. M. g/mol	Etapas	Tiempo(min)	Temp (°C)
0,025	Spray	30'	130
	T. Térmico	30'	150
0,015	Spray	30'	130
	T. Térmico	30'	350
0,050	Spray	30'	130
	T. Térmico	30'	350

Tabla 3.2 Variación de los parámetros de concentración y temperatura de tratamiento térmico para obtener una mejor adherencia de la película.

El rendimiento de una etapa de la atomización es función de las propiedades físicas y químicas de la solución, propiedades físicas tales como la tensión superficial, densidad superficial y viscosidad, en el cuadro siguiente podremos apreciar algunos de los requerimientos de cada uno de los elementos que intervienen en los procesos de fabricación de la película.

Parámetros	NH_4NO_3	$\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$
M g/mol	80,05	
Grav. esp.	1,725 15/40	2,2
Pto. Fusión		1600 1750
Pto. Eb.	d-210	Sub. 1750
H₂O frío	365,8 35°	insoluble
H₂O Caliente	580 80°	insoluble
Solventes	3,8 20°C AE	soluble HF
	17,1 20°C K	h.alk * K funde con
	v. s. NH₄OH	CaCl₂

* h. alk: soluble en soluciones alcalinas (**NaOH** ó **KOH**)

Tabla 3.3. Resumen de parámetros importantes del NH_4NO_3 y el $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

Influencia del dopante Nitrato de Amonio (NO_3NH_4)

Las pruebas en las que se han utilizado una disolución saturada como, el nitrato de amonio, en adiciones expresadas en porcentajes en moles con respecto al oxígeno fueron establecidas de acuerdo a lo indicado en la tabla 3.4

Concent. ppm	t (min)	Temp °C
0,05	20 rociado	130*
	30 t. térm	350
0,05	20 rociado	130
	60	350
	20	130*
	30	350
0,05	20 rociado	130*
	70	600
0,05	9 rociado	130*
	30	200
0,05	15 rociado	130*
	30	170
0,05	15 rociado	130*
	40	350
0,05	30 rociado	130**
	30	350

* Dopante al 13,5% **Dopante al 2,5%

Tabla 3.4 muestras con proceso de *dopado* durante el rociado y el tratamiento térmico

Los resultados de estas pruebas experimentales mostraron que solo la última con un porcentaje menor de *dopante* tuvo una buena adherencia, las mejores adherencias se obtuvieron para porcentajes menores de 13,5% de nitrato de *amonio*. Los porcentajes de 13,5 % con tiempos de rociado de 20 min y tratamientos térmicos de 30 minutos, dieron películas de muy baja adherencia.

Para las pruebas utilizando *dopante* en un 13%, los tratamientos térmicos por encima de los 600°C no *proporcionarán* buena adherencia, por el contrario, propiciaban un fácil desprendimiento de las mismas.

Con el incremento del porcentaje del 2,5 % de nitrato de *amonio* se obtuvieron películas semejantes a las que se reportaron para las películas no *dopadas*.

3.2.1 OPTIMIZACION DE PARAMETROS DE PREPARACION DE LAS PELICULAS

A continuación se muestra la tabla 3,5 el reporte de los parámetros mas importantes de 17 muestras preparadas a partir de soluciones básicas de NH_4OH conteniendo $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ como soluto, se han observado que las soluciones supersaturadas adquieren un color blanquecino, entre todas estas muestras se tienen también películas obtenidas con un proceso de dopaje con nitrato de amonio, NH_4NO_3 , la cuales se señalan en la tabla como porcentajes de dopante.

Nro	Código	Spray temp(°C)/ tiempo(min)	Descomp. del $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ temp(°C)/ tiempo(min)	Tratamiento térmico temp(°C)/ tiempo(min)	Concentración Normal	Dopante % de NH_4NO_3
01	E2	130 - 18	--	--	0,01	--
02	E3	130 - 30	--	--	0,01	--
03	E4					
04	E7					
05	E8	130 - 40	150 - 30	--	0,025	--
06	E9	130 - 40	150 - 5	--	0,025	--
07	E10	130 - 40	150 - 0	--	0,025	--
08	E14	130 - 20	150 - 5	350 - 40	0,025	--
09	E16	130 - 40	150 - 0	350 - 30	0,015	--
10	E18	130 - 40	150 - 0	350 - 30	0,05	--
11	F9	130 - 9	150 - 0	210 - 60	0,05	2,5
12	F10	130 - 9	150 - 0	200 - 30	0,05	2,5
13	F11	130 - 10	--	170 - 30	0,05	2,5
14	F12	130 - 10	150 - 0	200 - 30		
15	F13	130 - 5	150 - 0	320 - 25	0.01	--
16	F141	130 - 10	150 - 0	350 - 30	0,01	--
17	F14	130 - 5	150 - 0	350 - 30	0,01	--

Tabla 3.5 Relación de muestras características preparadas con diferentes parámetros (la temperatura de descomposición del reactivo es de 150°C)

3.3 CARACTERIZACIÓN

Para el presente trabajo de caracterización microestructural se ha seguido el esquema mostrado en la [fig.3.1](#)

3.3.1 CARACTERIZACION POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En este trabajo se ha utilizado un difractómetro Siemens D-500, Kristalloflex con fuente de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) con ángulo de rastreo 2θ variable entre 20 y 110° , se usó un patrón de SiO_2 para la calibración del instrumento de precisión, la reproductibilidad obtenido para 2θ es $\pm 0,0005^\circ$ y $\pm 0,005^\circ$ respectivamente, las distancias interplanares e intensidades son obtenidas usando en programa DIFFRACT AT (Siemens), la estructura, las direcciones de crecimiento preferencial y tamaño promedio de granos pueden ser evaluados a partir de los espectros, Este instrumento pertenece al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM (IIM), México, en este dispositivo se ha usado uno de los dos tipos de portamuestras, el cual ha sido especialmente diseñado para analizar películas delgadas de tal manera que se evita la influencia del sustrato debido a la incidencia rasante de los rayos X, en la [fig 3.2.a](#) observamos el espectro obtenido para muestras de SiO_xN_y , en la cual la que tiene mayor ruido corresponde a un barrido rápido de $0,8^\circ/\text{s}$ y la mejor definida corresponde a un barrido lento de $0,05^\circ/2\text{s}$ estos resultados están mostrando que el material es completamente amorfo o que el instrumento no alcanza a resolver la presencia de escasas estructuras cristalinas. (tal como lo podremos apreciar por UHRTEM)

Con la finalidad de apreciar alguna presencia cristalina en el material, se optó por usar un difractómetro Debye-Scherrer de alta sensibilidad en el mencionado Instituto, para lo cual se desprendieron las películas de sus sustratos y se los colocó en un tubo capilar para exponerlos a la radiación X por espacio de 10 horas, los resultados no hicieron mas que confirmar la presencia de una exclusiva fase amorfa, tal como lo podemos apreciar en el registro fotográfico espectral mostrado en la [fig 3.2 b](#)

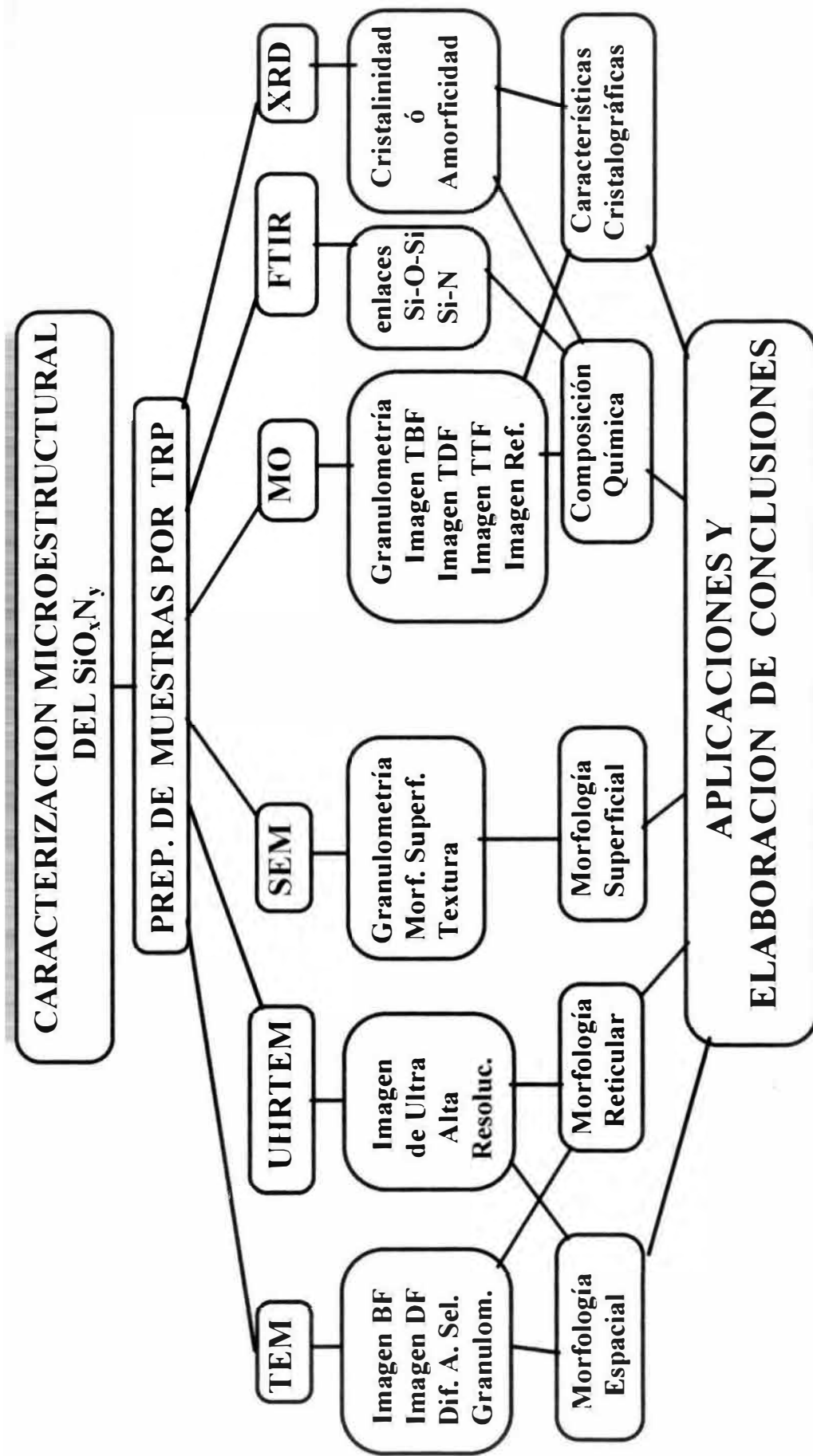


Fig3.1 Esquema del proceso de caracterización de las películas delgadas de SiO_xN_y

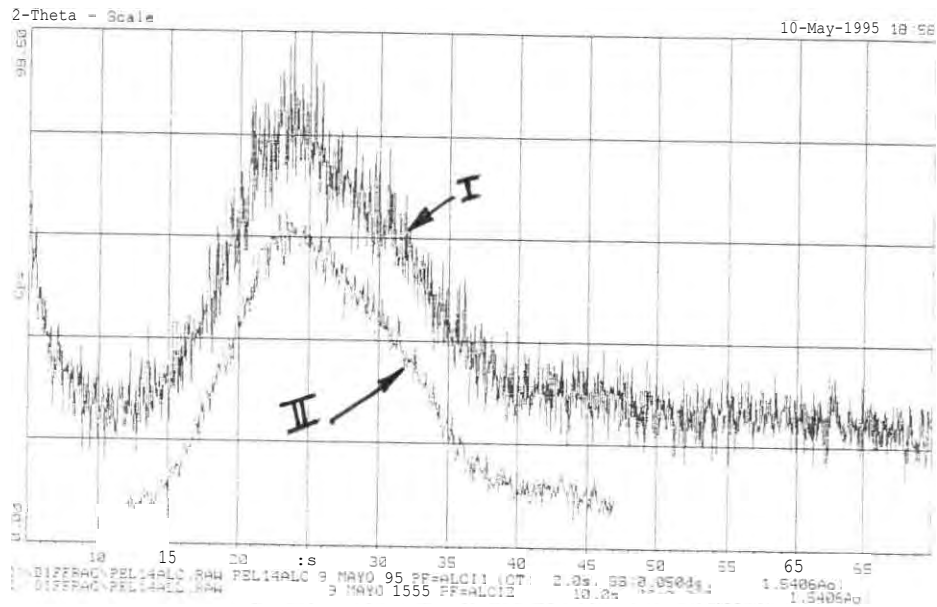


Fig. 3.2 *Difractograma del SiO_xN_y , el espectro I que tiene mayor ruido corresponde a un barrido rápido de $0,05^\circ/2s$ y el espectro II mejor definido corresponde a un barrido lento de $0,08^\circ/2s$ (obtenido con el difractómetro de rayos X Siemens D-500 IFUNAM DF)*

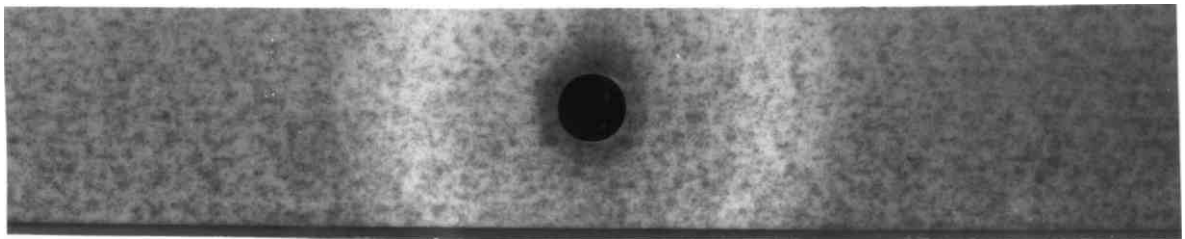


Fig. 3.3 *difractograma del SiO_xN_y obtenido con un difractómetro Debye-Scherrer de alta sensibilidad, el substrato se colocó en un tubo capilar para exponerlos a la radiación X por espacio de 10 horas*

3.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR

En el presente trabajo, los espectros infrarrojos se obtuvieron en un **espectrofotómetro por transformada de Fourier** marca **Nicolet** modelo 550 con accesorio **ATR 59°** del Instituto de Física de la UNAM.

Los espectros de transmisión IR fueron corregidos por software, con el objetivo de referirlos a una línea base y poder eliminarse los efectos de interferencias debido al espesor de la película de **SiO_xN_y** sobre sustrato de vidrio.

La espectroscopia **IR** es una de las más importantes técnicas de caracterización (ya que es el rango IR en que se encuentra la ventana atmosférica.) resulta muy útil para determinar la presencia de los picos correspondientes a los enlaces más importantes de los **oxinitruros** de silicio, que los hace precisamente que tengan el comportamiento más adecuado para su uso como radiador pasivo.

Alrededor de 2350 cm^{-1} se observa un pico que **sistematicamente** se acopla en todos los espectros, tal pico corresponde al CO₂ atmosférico.

A continuación se muestra una serie de espectros obtenidos por **FTIR**, correspondientes a un aparte de las muestras que se propuso analizar, en el eje de las ordenadas se han registrado la variación de **transmitancia** (en %), con respecto al número de onda (**cm⁻¹**) registrado en el eje de las **abscisas**.

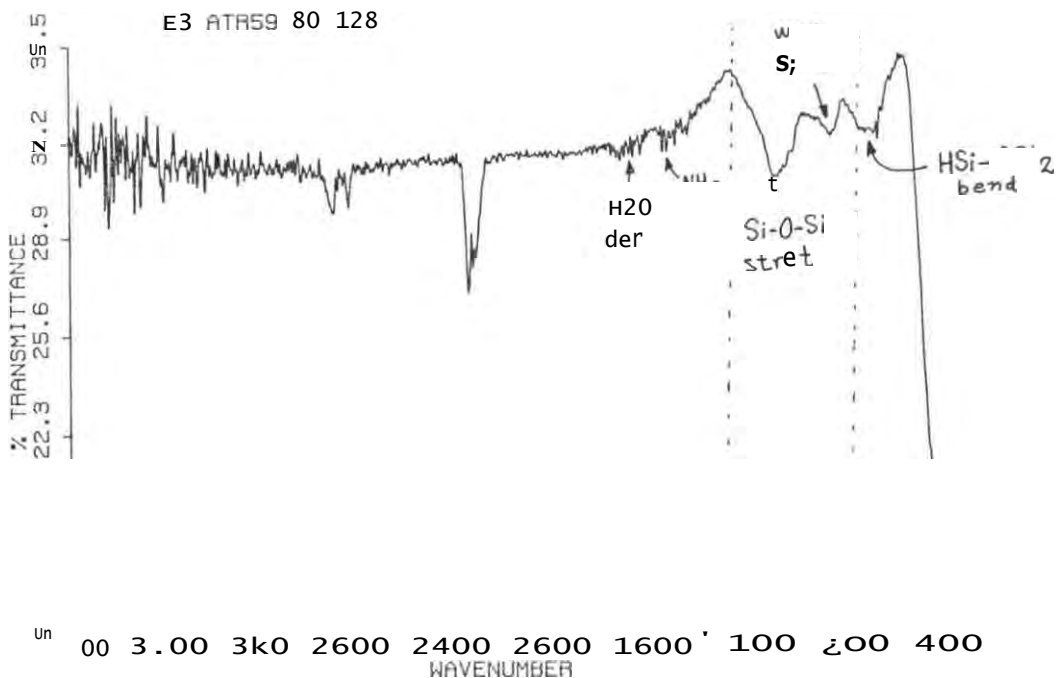


fig. 3.4 Espectro FTIR de la muestra E3, se observa la presencia de enlaces **HSi-OSi₂** 790 bending en el plano, **(SiH₂)_n** 845 bending, Si-O-Si 1050-1080 stretching asimétrico TO, NH₂ 1545 bending, H₂O 1640 deformación.

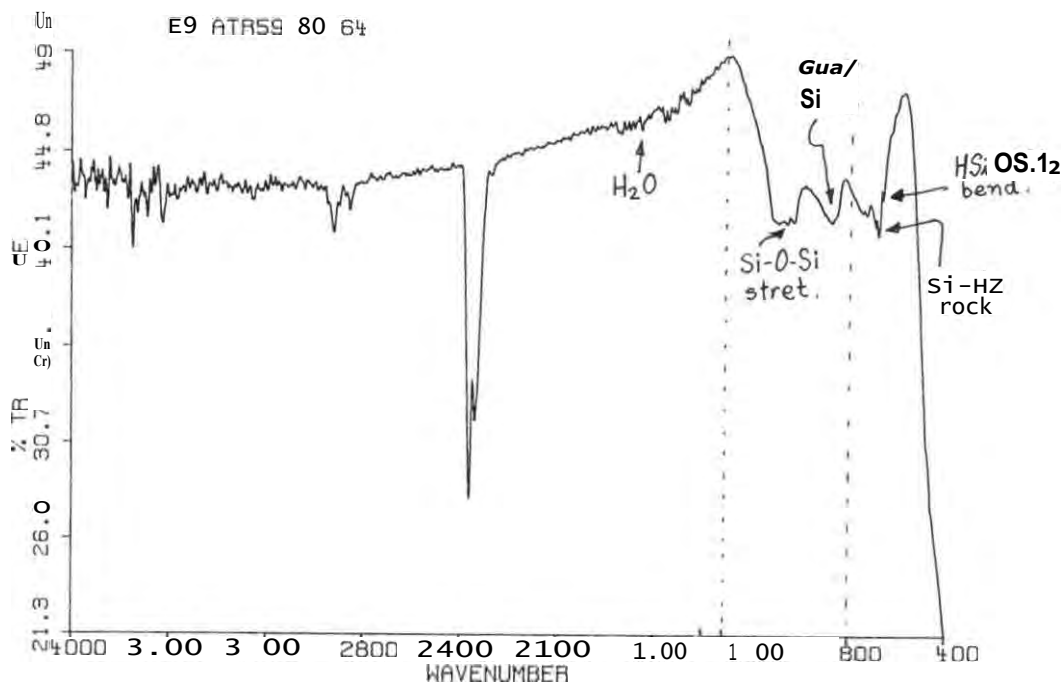


Fig. 3.5 Espectro FTIR de la muestra E9, se aprecia la presencia de los enlaces de: **HSi-OSi₂** 640 bending en el plano, Si-H₂ 700 rocking, **(SiH₂)_n** 845 bending **(SiH₂)₂**, Si-O-Si 1050,1080 stretching asimétrico TO, H₂O 1620 deformación.

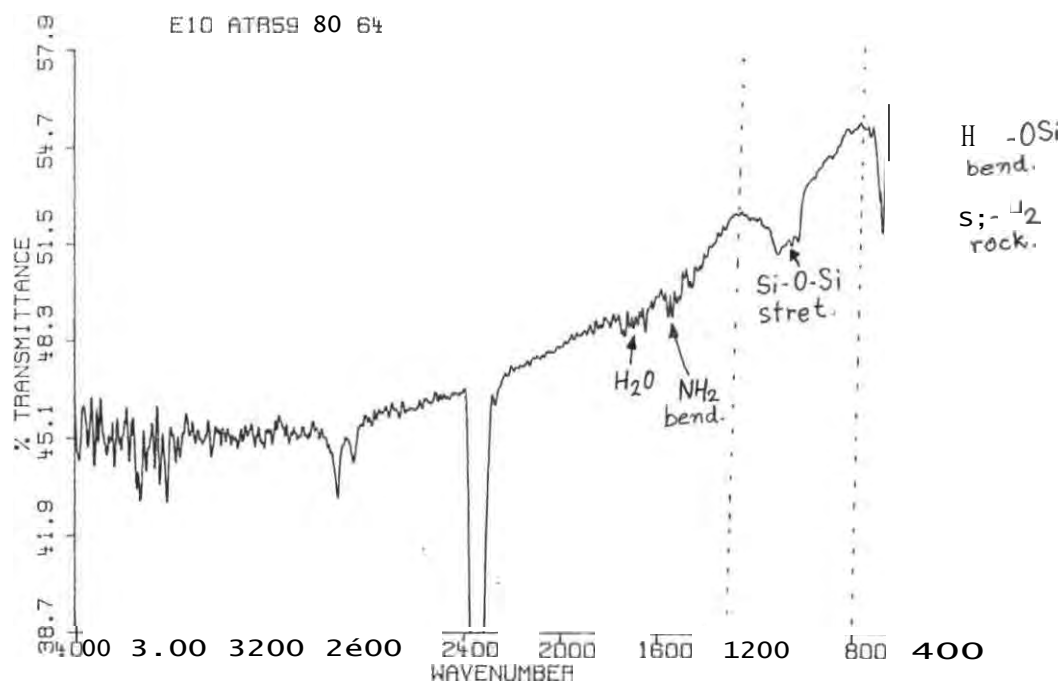


Fig. 3.6 Espectro FTIR de la muestra E10, se aprecia la presencia de los enlaces de: **HSi-OSi**, 640 bending perpendicular al plano, Si-H₂ 700 rocking, Si-O-Si 1050, 1080 stretching asimétrico TO, H₂O 1620 deformación.

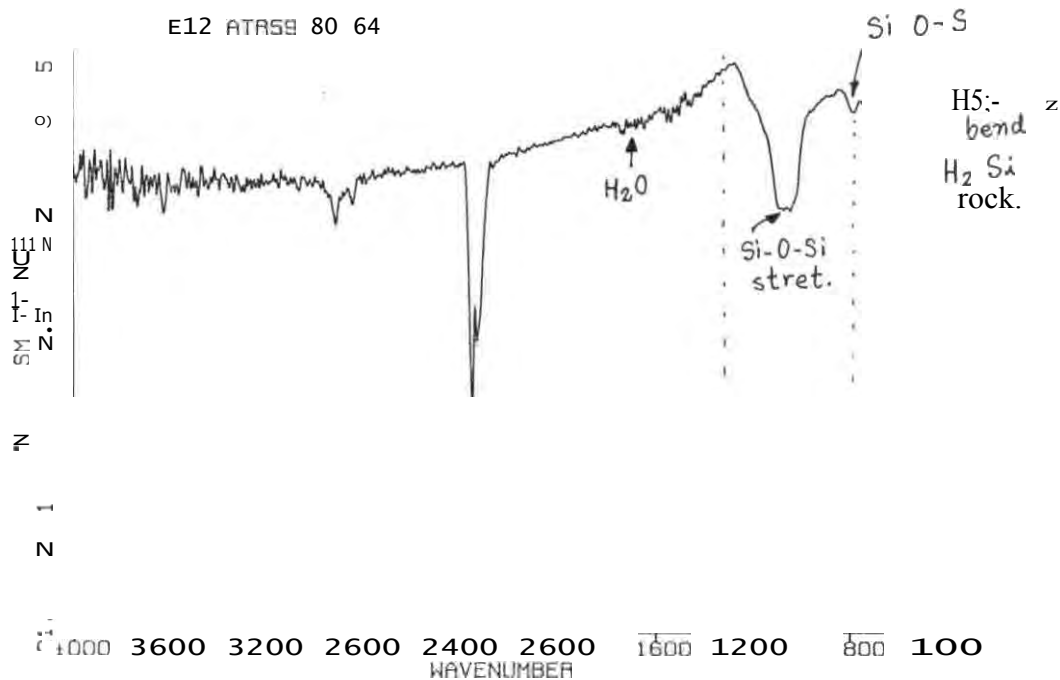


Fig. 3.7 Espectro FTIR de la muestra E12, se aprecia la presencia de los enlaces de: **HSi-OSi**, 640 bending perpendicular al plano, Si-O-Si 810 y H₂O 1620 deformación.

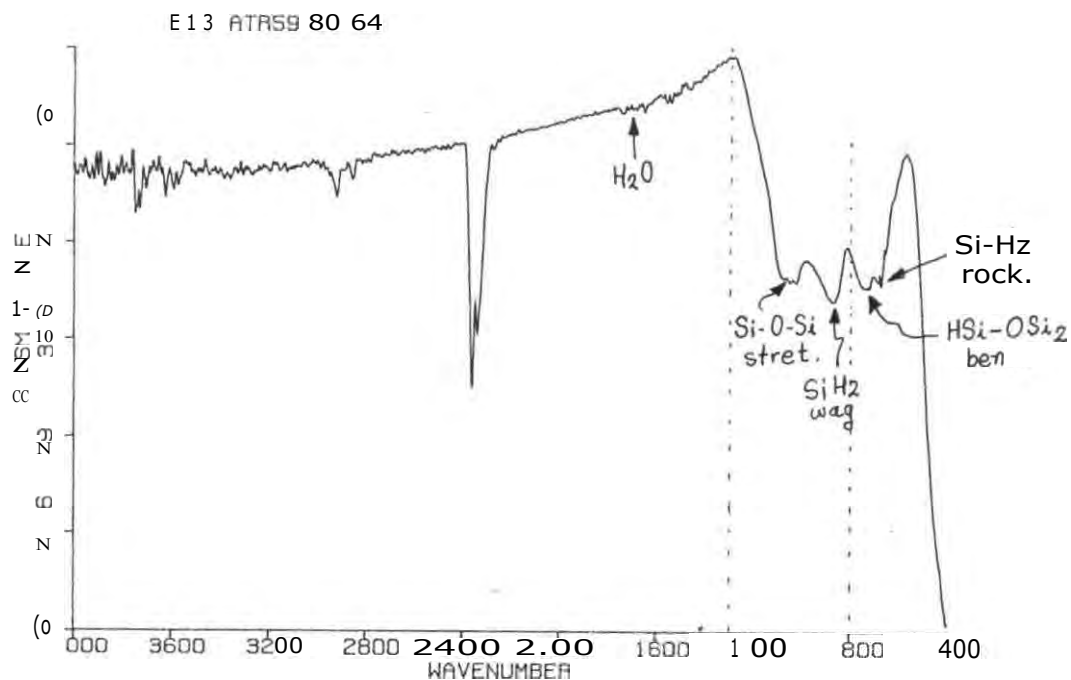


Fig. 3.8 Espectro FTIR de la muestra E13, se aprecia la presencia de los enlaces de: **HSi-OSi₂** 640 bending perpendicular al plano, Si-H₂ 700 rocking, (SiH₂)_n 845, Si-O-Si 1050,1080 stretching asimétrico TO, H₂O 1620 deformación.

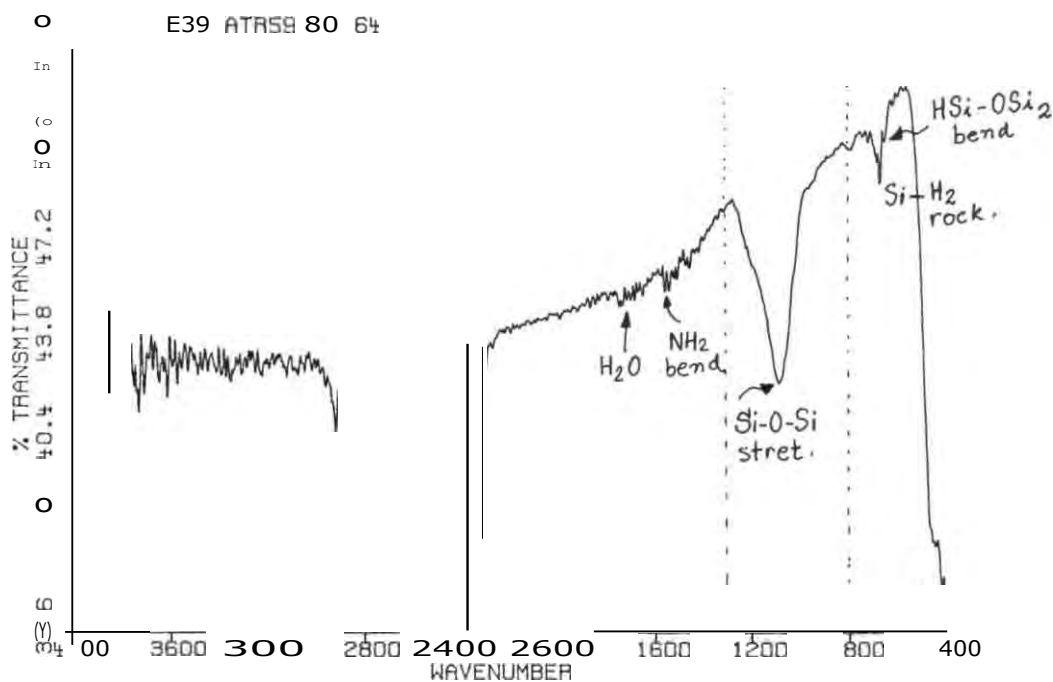


Fig. 3.9 Espectro FTIR de la muestra E18, se aprecia la presencia de los enlaces de: **HSi-OSi₂** 640 bending perpendicular al plano, Si-H₂ 700 rocking, Si-O-Si 1050,1080 stretching asimétrico TO, NH₂ 1545 bending, H₂O 1620 deformación.

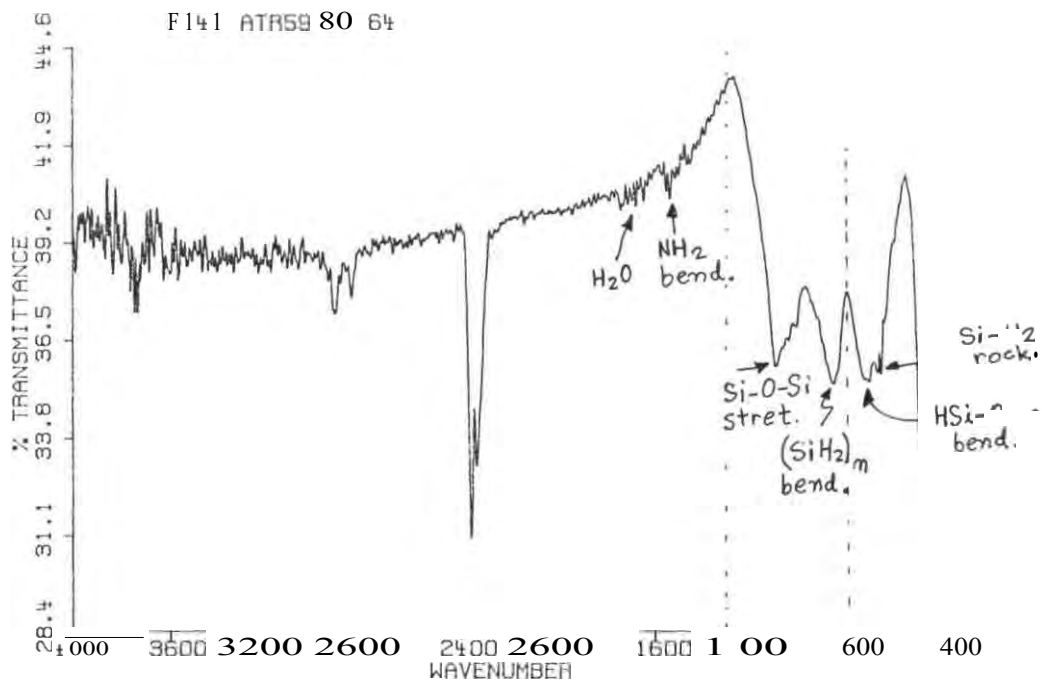
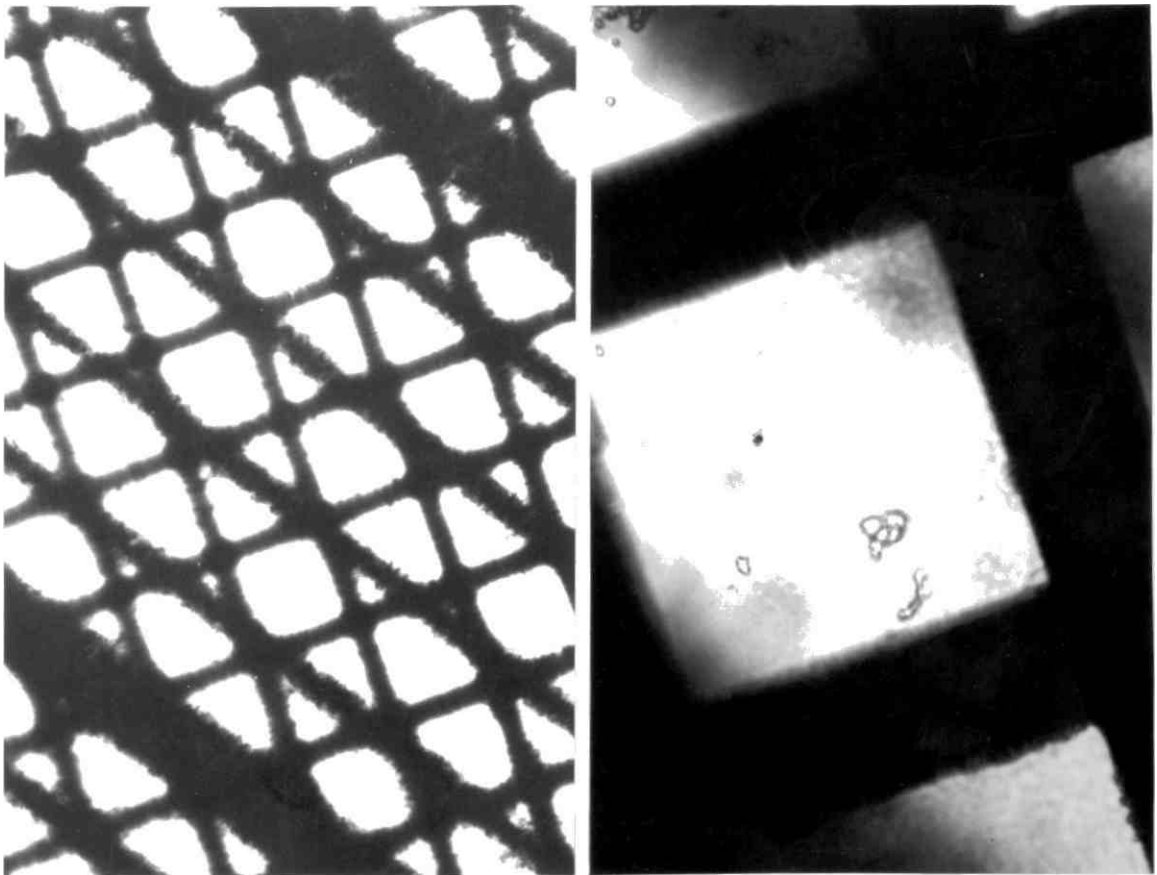


Fig. 3.10 Espectro FTIR de la muestra F141, se aprecia la presencia de los enlaces de: HSi-OSi_2 , 640 bending perpendicular al plano, Si-H_2 700 rocking, $(\text{SiH}_2)_n$ 890 wagging, Si-O-Si 1050, 1080 stretching asimétrico TO , NH_2 bending, y H_2O 1620 deformación.

En todas las muestras se aprecia una pequeña presencia de enlaces correspondientes al H_2O a 1640 cm^{-1} , siendo las más notorias los enlaces Si-O-Si stretching entre 1050 y 1080 cm^{-1} , $(\text{SiH}_2)_n$ bending 845 cm^{-1} , Si-H_2 700 cm^{-1} rocking, SiH_2 890 cm^{-1} wagging.

3.3.3 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA DE LUZ

El microscopio **ORTHOLUX II Leitz Wtztar Germany** empleado para este trabajo puede iluminar a las muestras en los modos de transmisión o de reflexión, en los diversos análisis realizados se han empleado las técnicas de Imagen de Transmisión de Campo Claro **BFT**, de Campo Oblicuo **TFT** y de Campo Oscuro **DFT**, así como las imágenes de reflexión de Campo Claro **BFR**, el microscopio en mención pertenece al Laboratorio de Películas Delgadas de la Fac. de Ciencias de la UNL. La calibración respectiva se ha realizado con un portamuestras para microscopio electrónico de transmisión calibrado especialmente para este fin, las imágenes de este proceso de calibración lo podemos apreciar en la fig. 3.11



*fig. 3.11 Rejillas de calibración empleadas para determinar las medidas correspondientes a las imágenes obtenidas por **microscopía de luz**.*

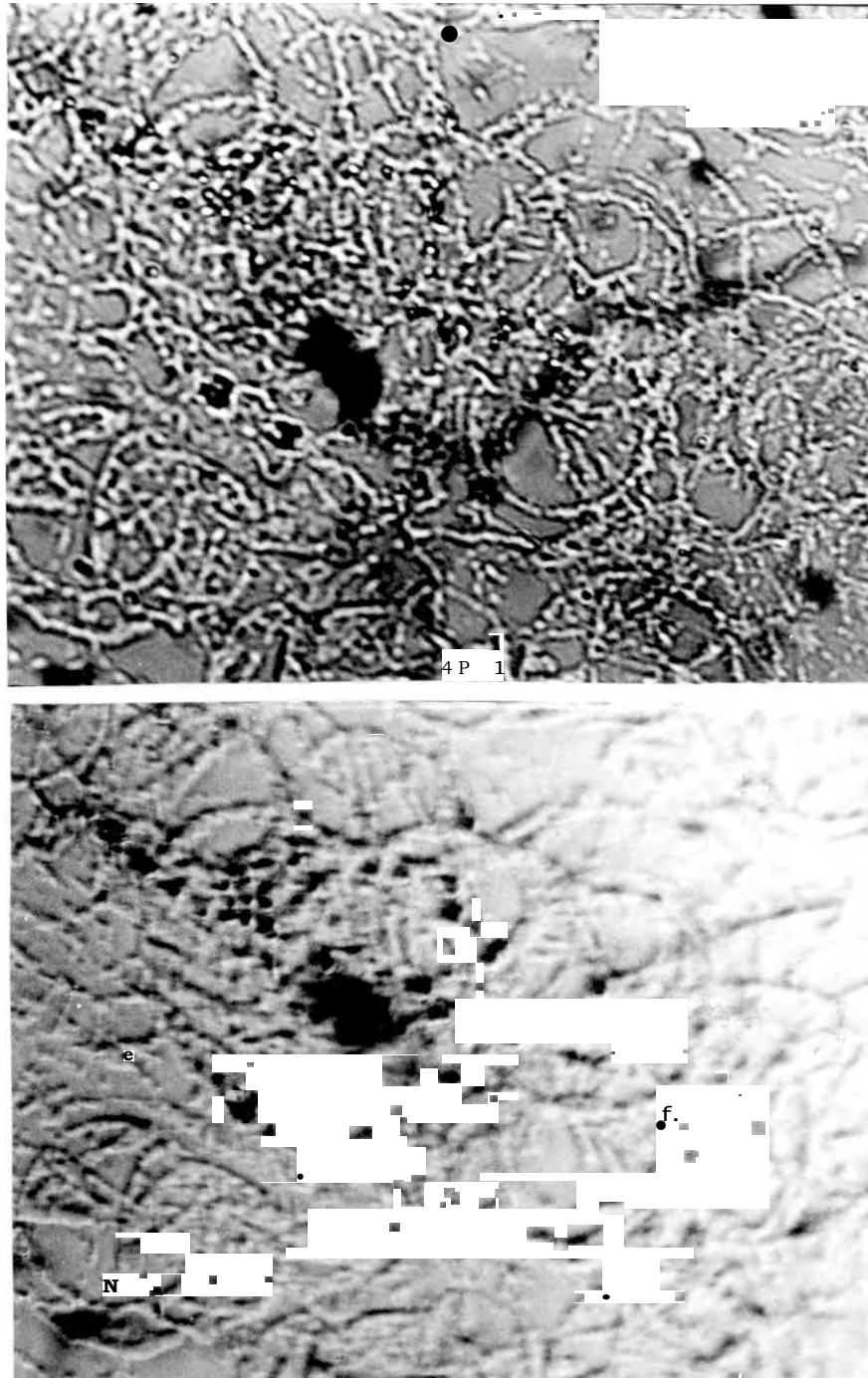


fig. 3.12 Imágenes comparativas obtenidas por las técnicas de BFT (foto a) y DFT (foto b), se puede apreciar que en la segunda foto la resolución es mayor, mientras que en la primera los efectos de interferencia crean halos alrededor de los granos finos disminuyendo con ello el poder resolvente.

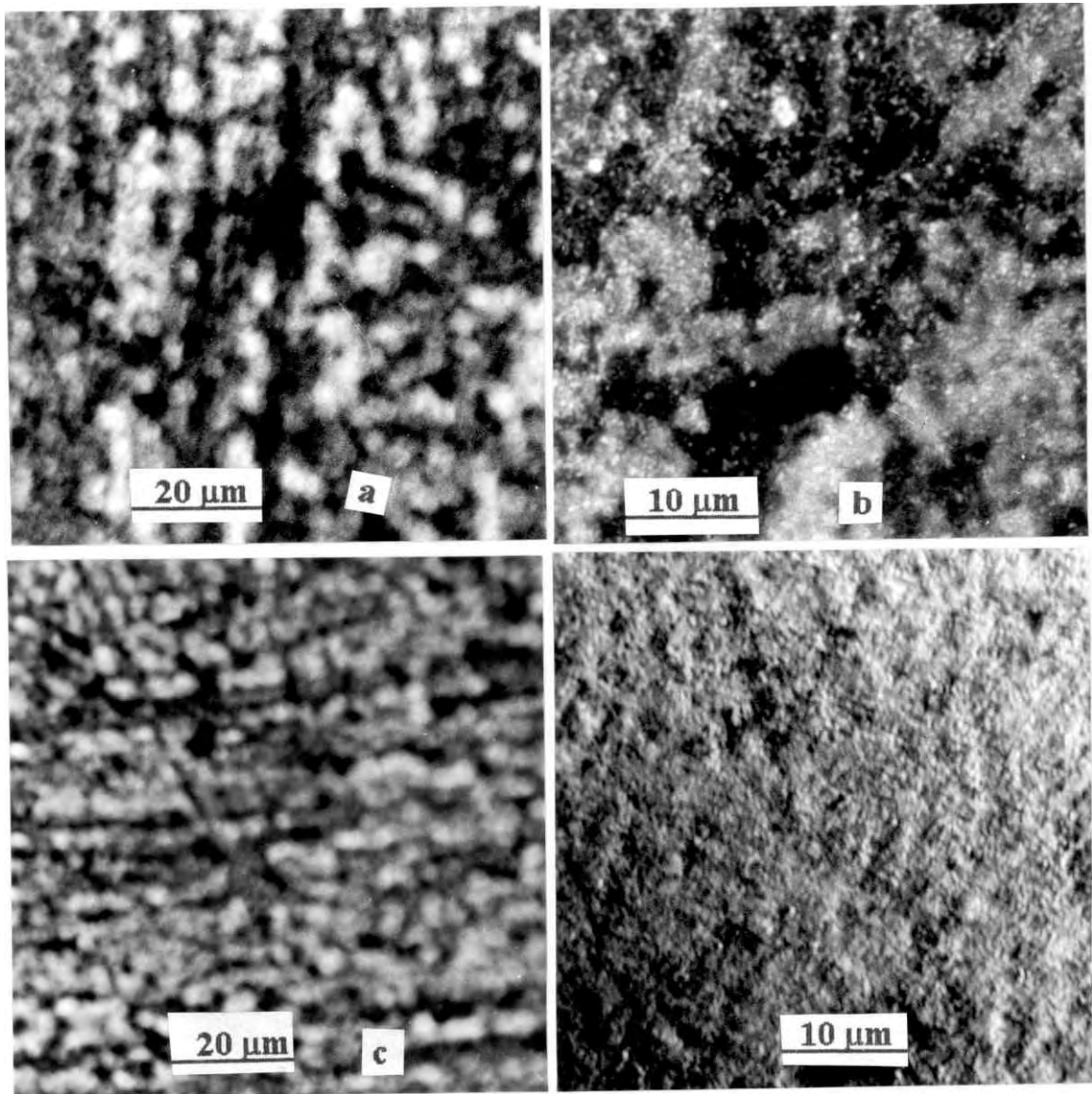


fig 3. 13 Muestra E2 Se observan al microscopio de luz, conglomerados granulares de aproximadamente 10 μm (ver foto a), en el campo oscuro se notan conglomerados en forma de coliflor de granulidad fina menores a 1 μm (ver foto b), también se observan granos con deformación plástica de aprox. 5 μm , cada grano sugiere haberse formado por las precursoras gotas de rocío (ver foto c), el nivel de crecimiento ha resultado ser muy aleatorio, tal como se puede apreciar en la foto d donde la iluminación lateral ha rebelado pequeños montes y valles.

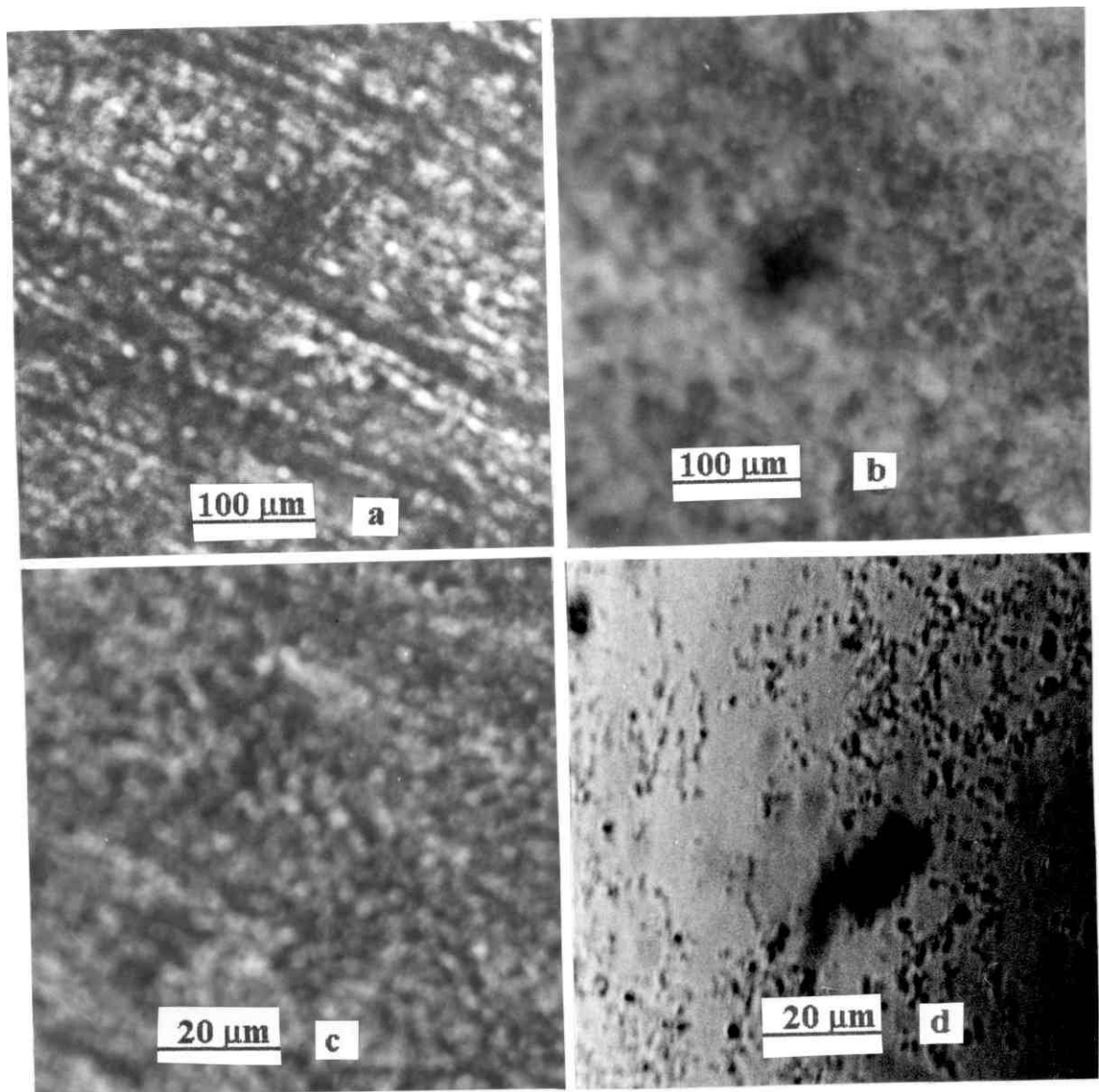


fig 3.14 Muestra E4 Por reflexión BFR, se observa deformación plástica y uniformidad de granos pequeños de $10\ \mu\text{m}$ (foto a), estos detalles se observan mejor en las fotos b y c, por campo oscuro DFT (d) se revelan granos pequeños de $1\ \mu\text{m}$.

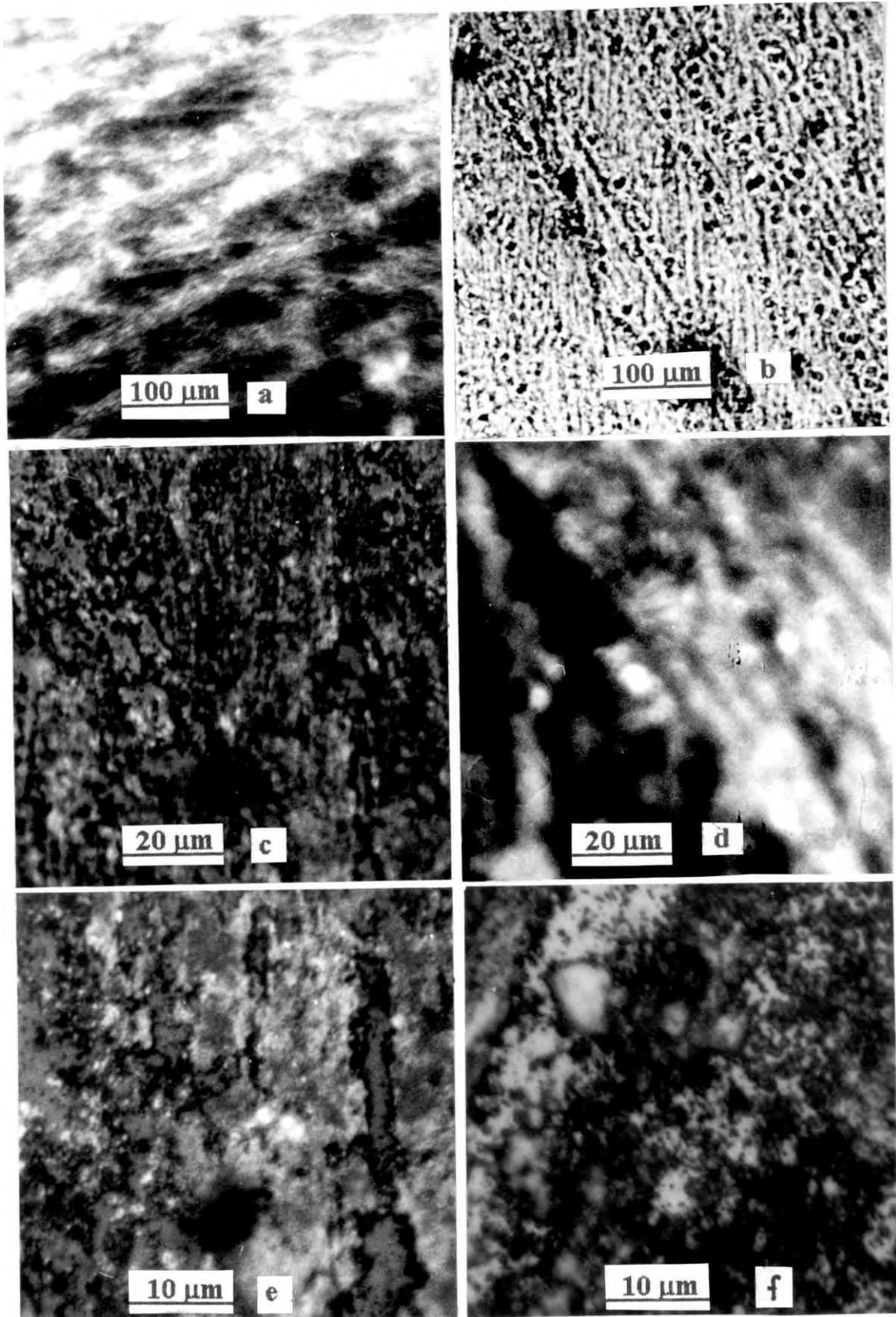
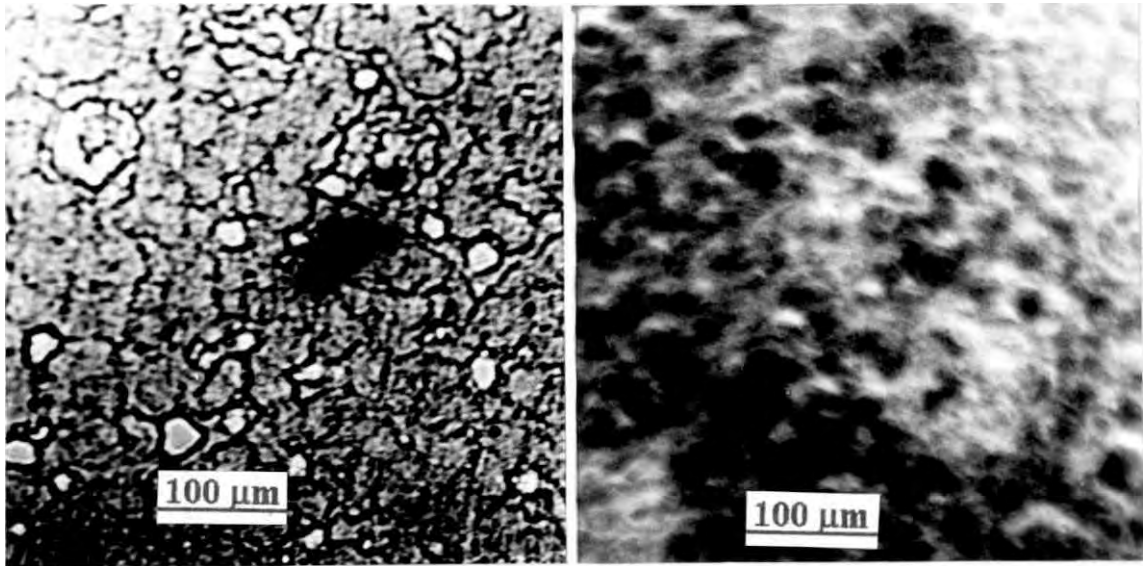


fig 3.15 Muestra E8 No se observa la conformación anular de la gota sino una superficie homogénea, además de una baja dureza mostrada por las trazas de deformación plástica y abundante microporosidad, al aumentar la magnificación se observan granos finos de 1 pm, en el campo oscuro) se observan placas rígidas con porosidades alargadas.



*fig 3.16 Muestra E14. Por reflexión observarnos la presencia de granos finos de 5 μm y medianos de 30 μm , fronteras de grano poco reflectantes aparentemente profundas (foto a), al hacer la **microscopía** con iluminación oblicua (foto b) nos revela una estructura de mora con granos de tamaño parejo de 30 μm originados aparentemente por cada gota de rocío, parece ser una película dura porque no hay rastros de deformación plástica.*

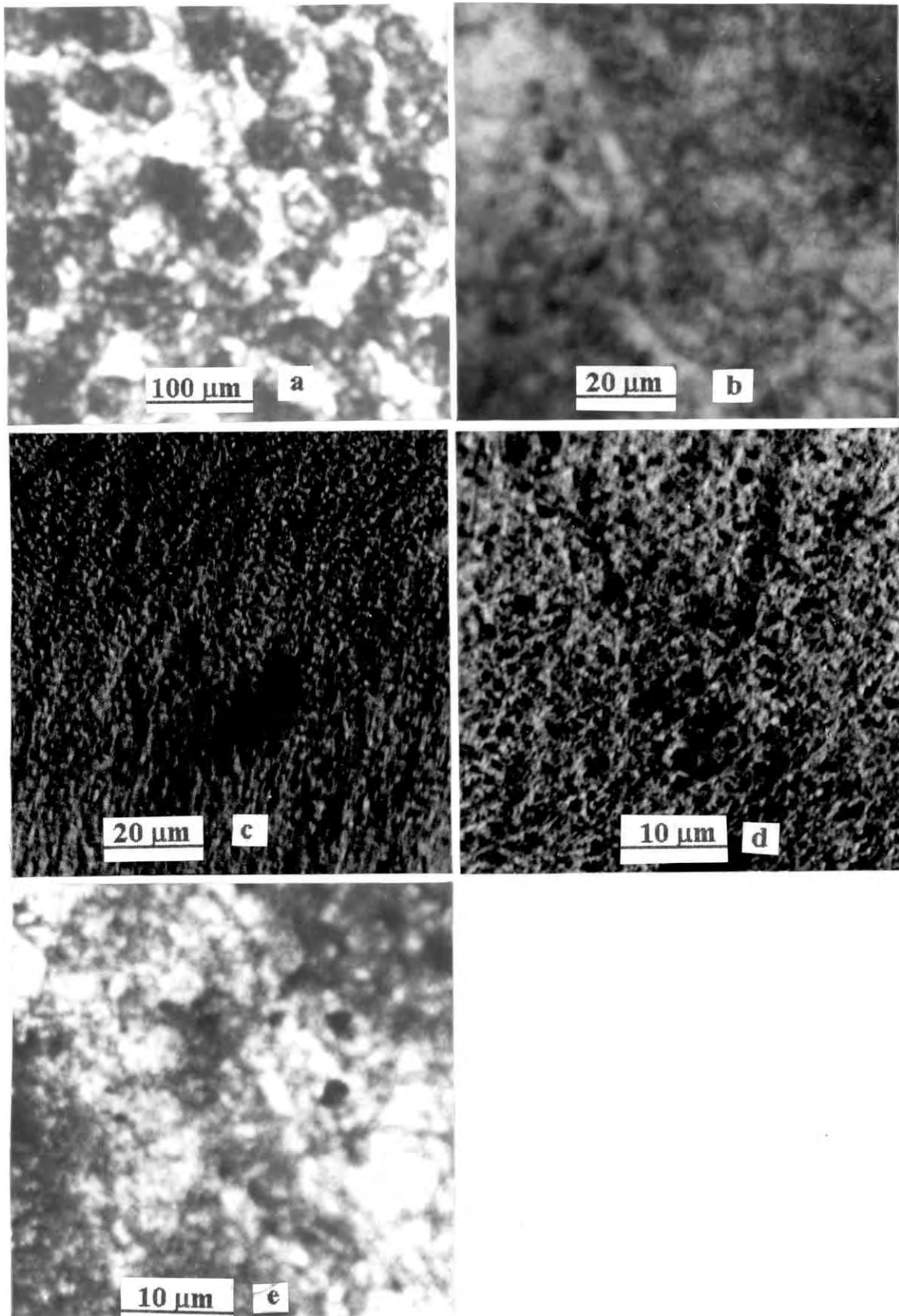


fig 3.17 Muestra E16. Por transmisión observamos granos de diferente densidad aunque de tamaño de gota muy homogéneo cada grano tiene entre 20 y 40 μm , se observan bordes de gota muy densos (fotos b y e) y una estructura fina de granos de 1 μm , al hacer la iluminación oblicua (fotos c y d) se observan los anillos superpuestos producidos por las gotas de rocío y también se observa una granularidad fina en relieve, aquí los granos finos miden 1 μm .

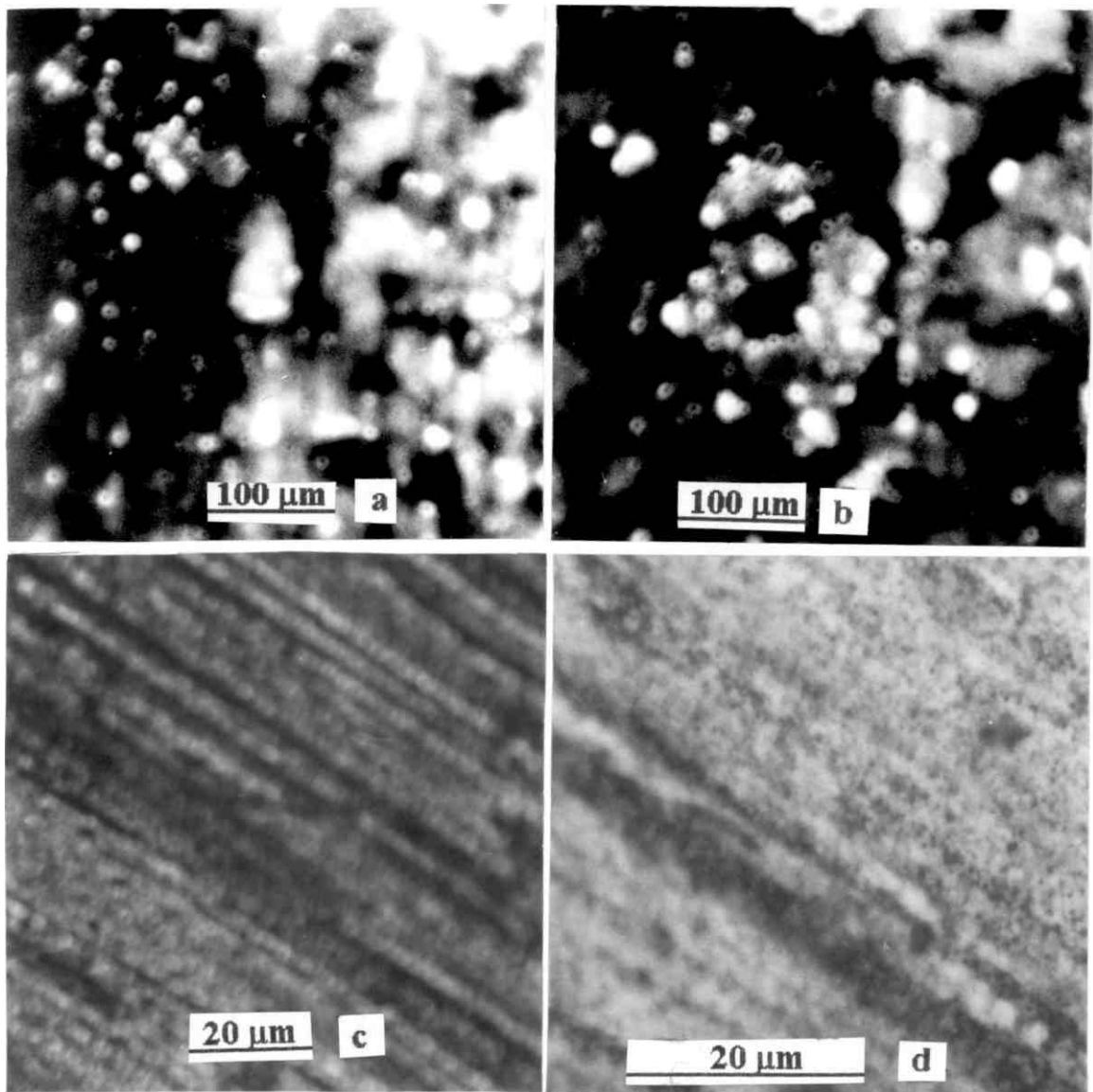


fig 3.18 Muestra E18. Por medio del campo oscuro observamos conglomerados morulares de 50 μm de diámetro (fotos a y b), los granos finos que los componen miden menos de 10 μm . por reflexión (fotos c y d) observamos una granularidad fina homogénea y rastros superficiales de una intensa deformación plástica. Podemos observar también abundancia de poros muy finos y sin conexión entre ellos, así como esporádicos granos medianos de 2 μm .

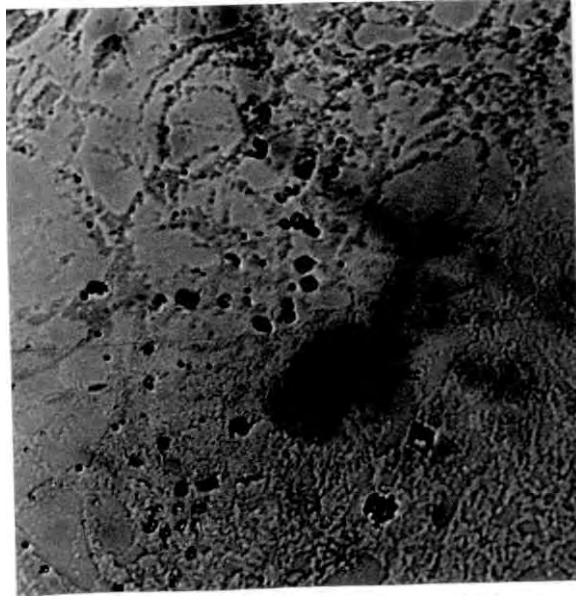


fig 3.19 Muestra F10. Por campo oscuro se observan fases diferentes, aparentemente una fase cristalina muy densa que se muestra como esporádicos puntos oscuros de $1\ \mu\text{m}$, los anillos de $20\ \mu\text{m}$ son menos continuos aparentemente ocasionados por una solución muy baja, no hay uniformidad en el proceso de deposición granular, (granos finos de $500\ \text{nm}$).

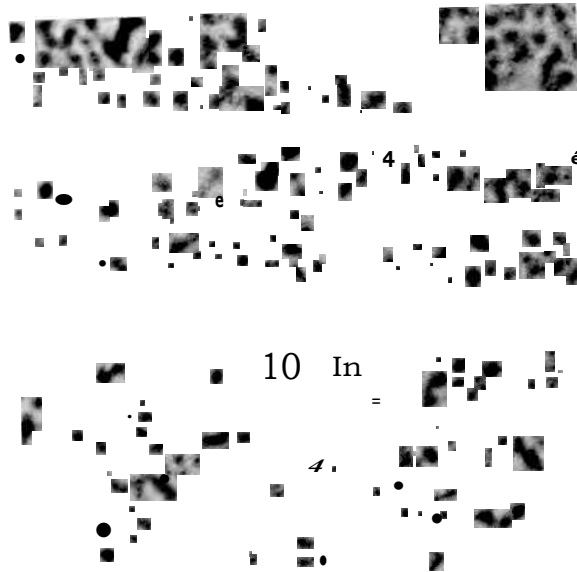
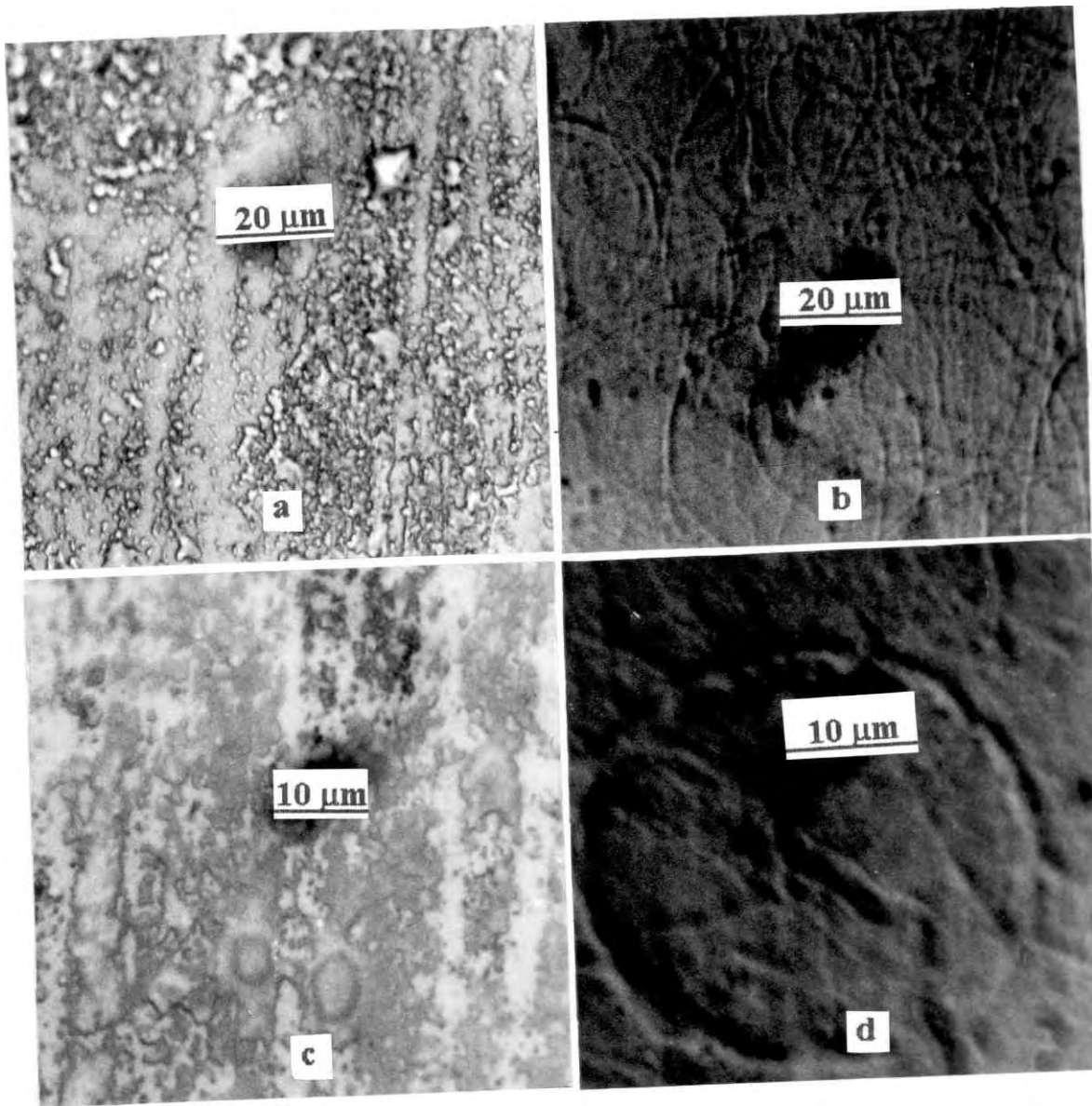


fig 3.20 Muestra F14. Por reflexión se observa un proceso avanzado de sinterización y una porosidad de distribución muy homogénea.



3. 21 Muestra F13. Por campo oscuro observamos anillos de bordes muy delgados de *fig* $30\ \mu\text{m}$ y presencia esporádica de pequeños granos muy densos (fotos b y d). Por reflexión se observan pequeños granos que resaltan sobre largas estructuras filiformes originadas por deformación plástica (fotos a y c).

Los tamaños de granos observados por el análisis mediante microscopio de luz lo podemos preciar en forma resumida en el cuadro de datos 3.6

Muestra	Conglomerado(μm)	Grano Fino (nm)	Aspecto
E2	19	1000	
E4	10	1000	
E8		1000	Sup. Homogénea
E14	30 y 5		
E 16	40 y 20	1000	
E18	50 y 10	2000	
F9	25		
F10	20	1000 y 500	
F113	30		

*tabla 3.6 Resumen de los datos correspondiente a los tamaños de conglomerados y granos obtenidos por **microscopía** de luz*

3.3.4 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El análisis por **SEM** de las películas delgadas de **SiO_xN_y**, han sido efectuadas con un **SEM Hitachi S-500** de la **Fac. de Ciencias de la UNI**. En las siguientes **micrografías** podremos apreciar la variedad de granos característicos de cada muestra, así como la textura superficial y en algunos casos se podrán estimar, en porcentajes, la porosidad superficial, y diámetros de los poros.

En ningún caso las películas examinadas han dado indicio alguno de la presencia de estructuras cristalinas, las vistas fueron registradas teniendo como criterio el de captar los granos mas representativos de cada población granular. Finalmente se resume en un cuadro los tamaños de granos de los conglomerados y granos finos.

En este caso las muestras han sido preparadas mediante una cobertura delgada de oro por medio del dispositivo **cobertor por Sputtering** marca **Electron Microscopy Sciences Mod EM 550** de la Fac. de Ciencias de la UNI Operando a 20 mA, 7×10^{-7} mbar y por espacio de 2 minutos.

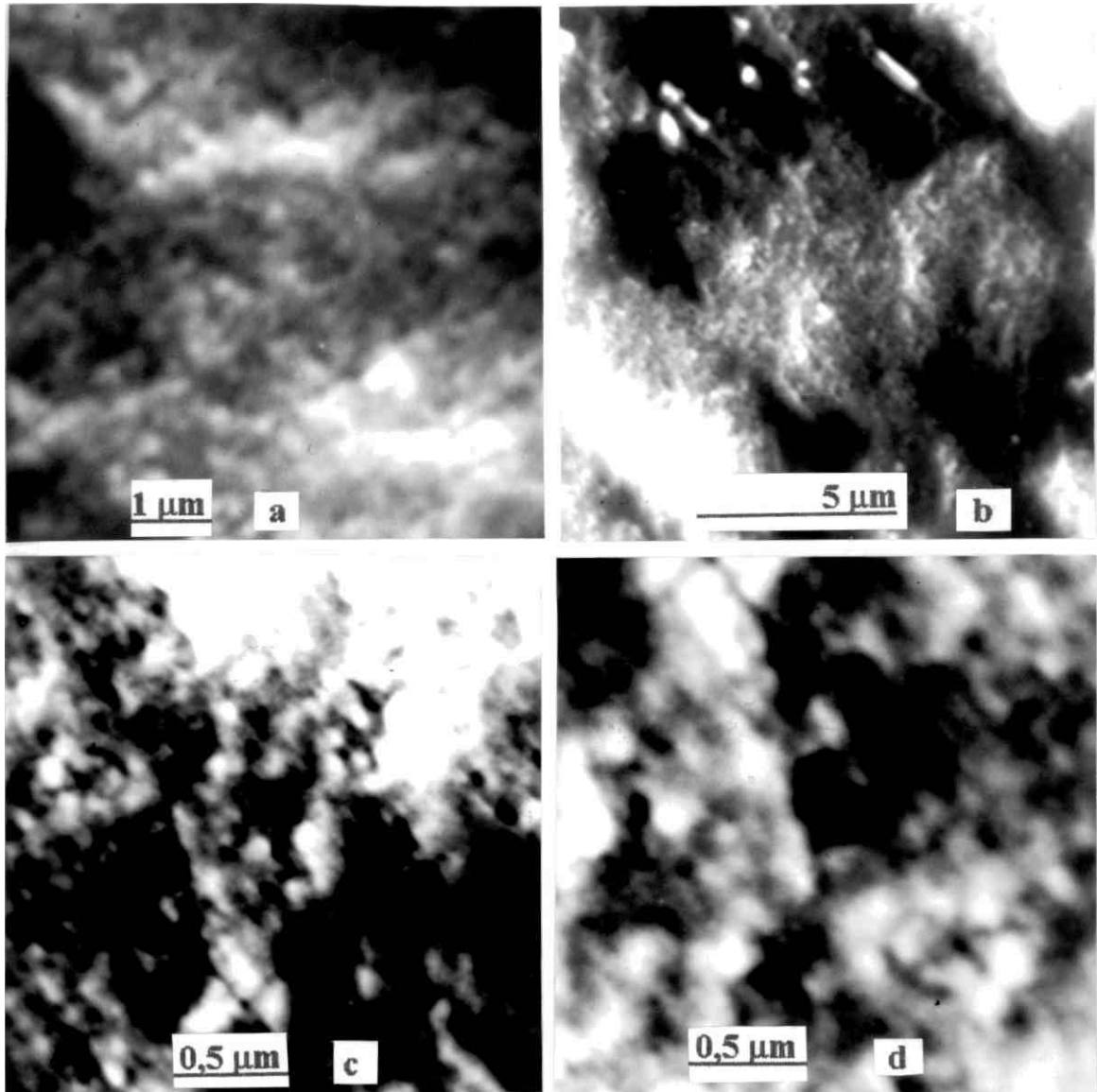


fig 3.22 Muestra E2. Micrografía donde se muestran vistas de la superficie irregular compuesto de conglomerados de 4 μm (fotos a y b), los mismos que se encuentran tapizados por una granularidad fina de aproximadamente 0.05 μm (fotos b, c y d).

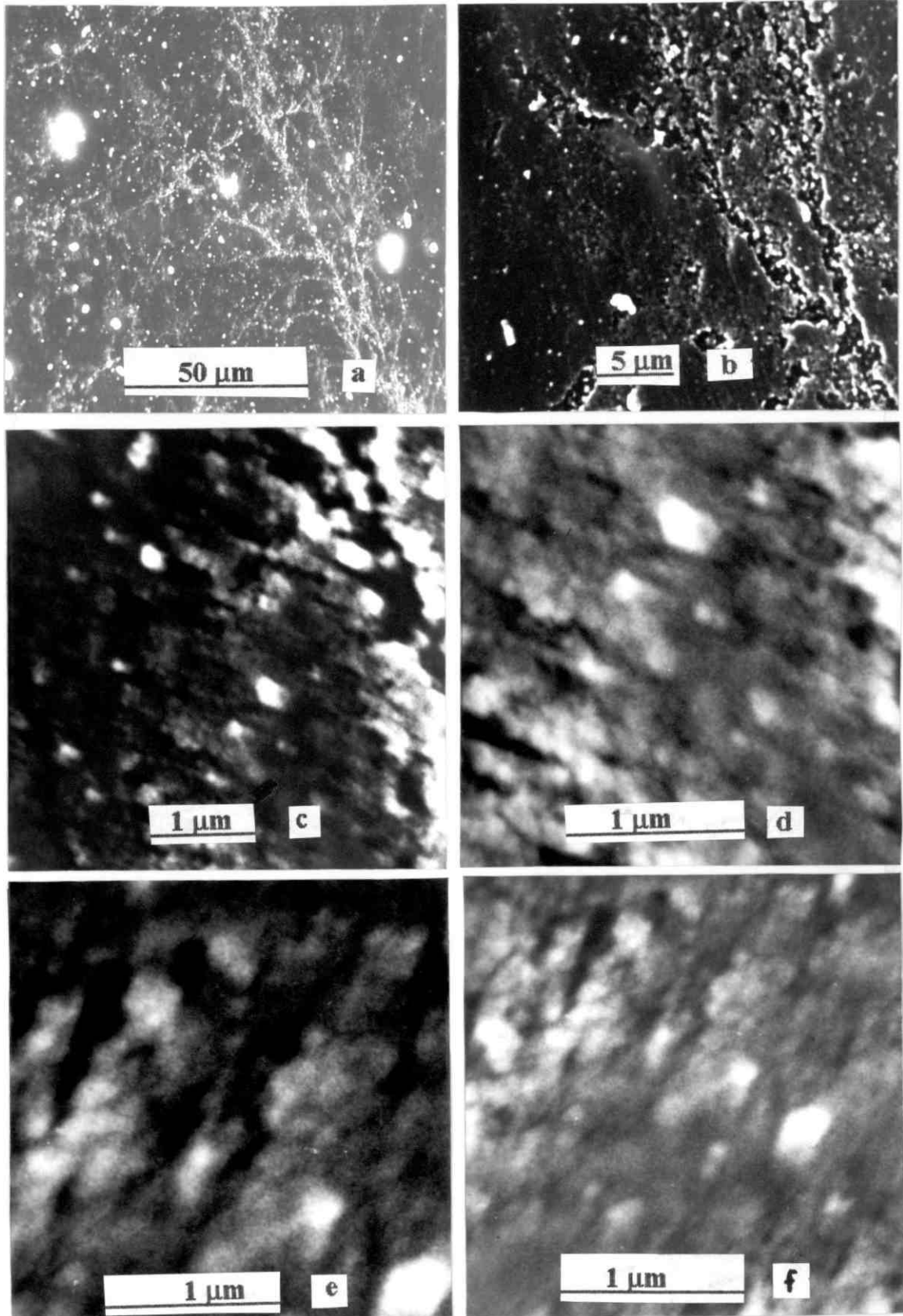


fig 3.23 Muestra E4. En la vista panorámica se aprecian granos grandes de 20 μm (a y b) con estructura granular fina en su interior (c y d), se observan cadenas granulares de forma *dendrítica* provenientes de una zona de origen, en el detalle de estas cadenas se notan que el ancho promedio es de 2 μm , pudiéndose notar que esta constituida por una *granularidad* fina de 100nm (e y f).

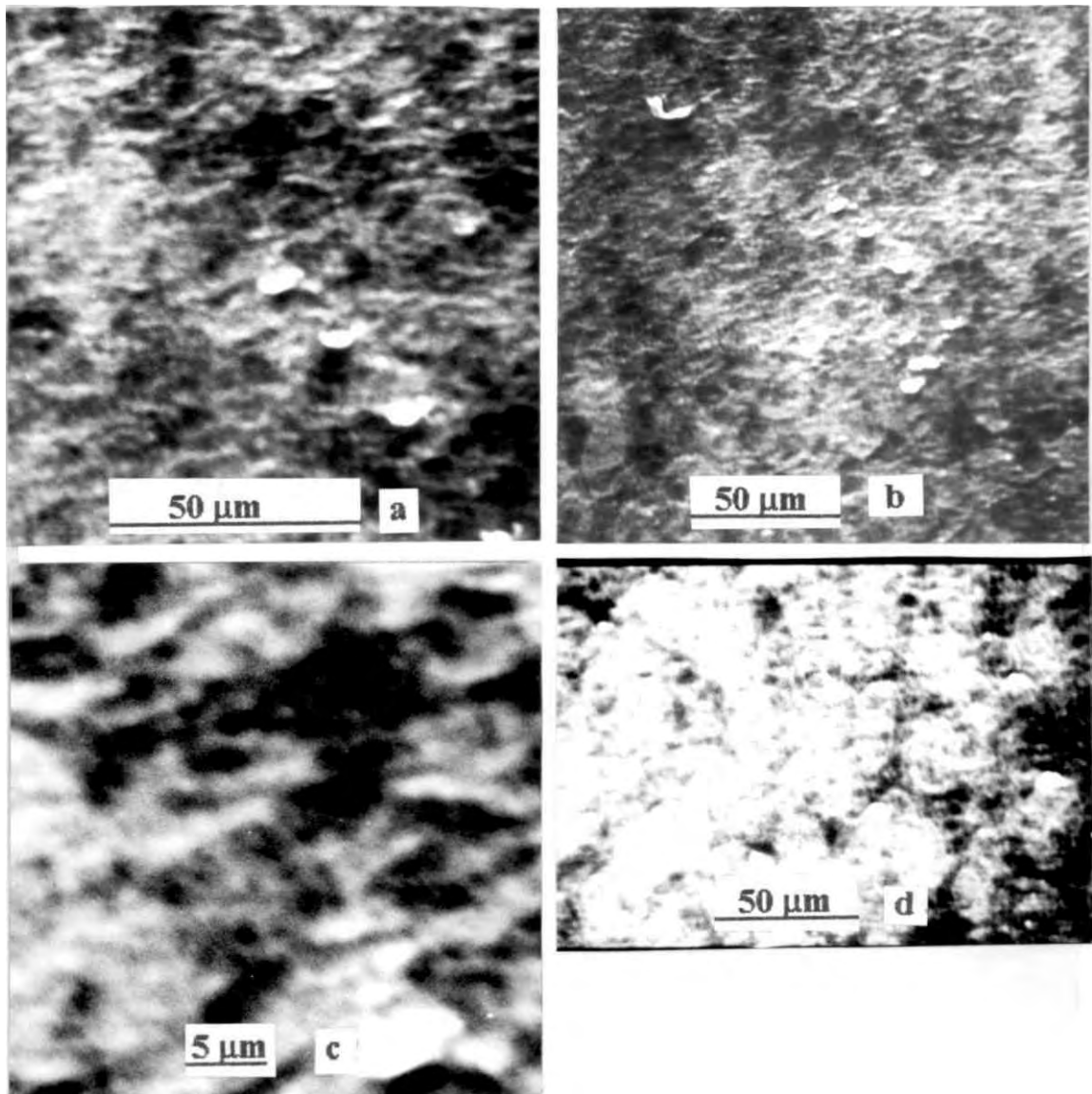


Fig 3.24 Muestra E7. La micrografía muestra anillos granulares superpuestos unos a otros, el diámetro de los anillos es de 20 μm , la formación de anillos granulares puede haberse producido por la evaporación de la gota de rocío en forma violenta y que por ello el efecto de tensión superficial ha densificado los bordes de la gota depositada tal como se muestra en el esquema de la fig. 3.38, apreciamos gran regularidad en el tamaño de la gota y están mejor revelados en la, rontera de la película.

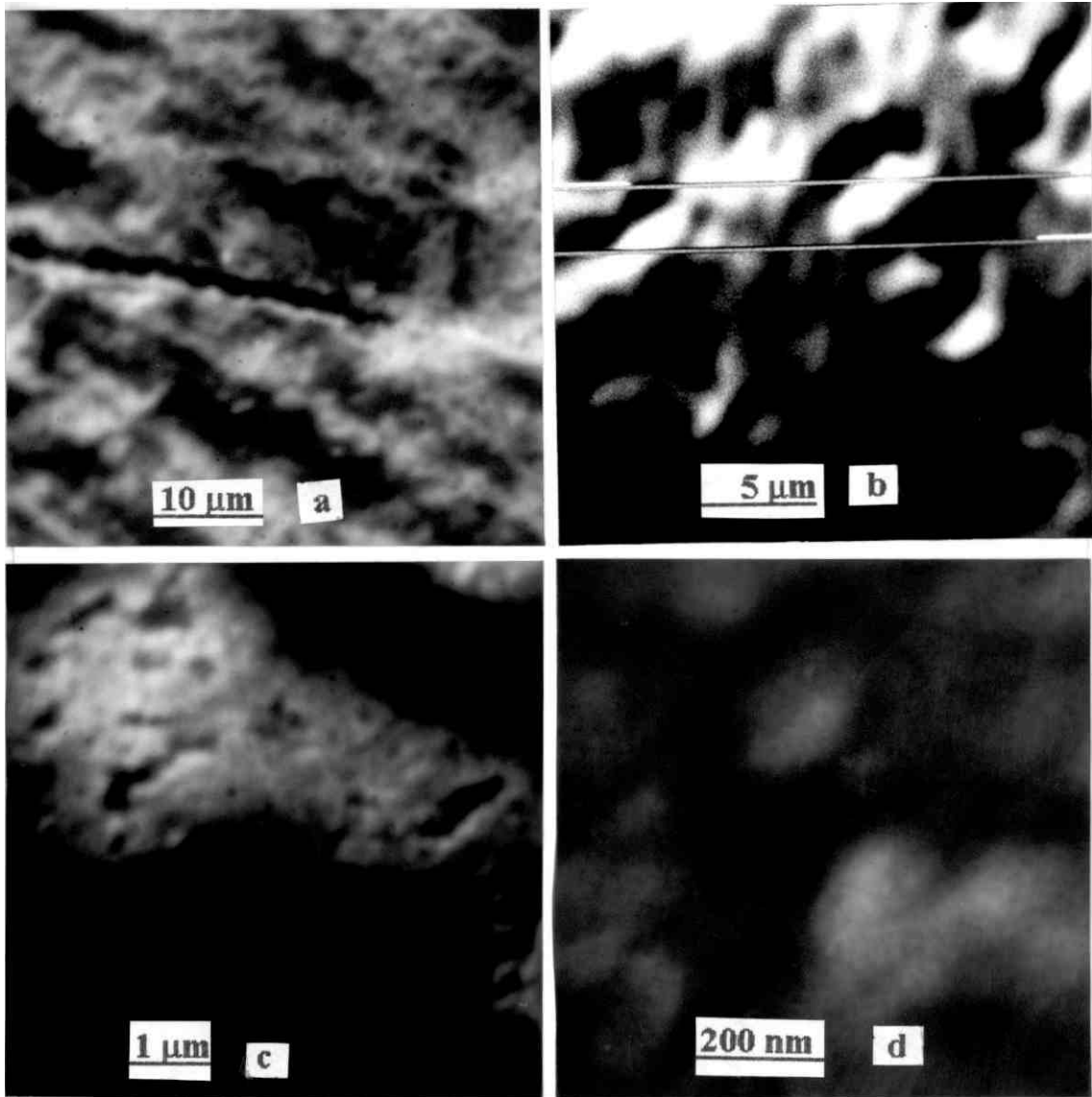


fig 3.25 Muestra E 8. Observamos microporosidades con intersticios menores a $1 \mu\text{m}$ y granos finos de 3 ion, dentro de cada grano se pueden apreciar microporosidades intrínsecas y una granulidad fina débilmente resuelta de 10 nm y sin regularidad cristalina.

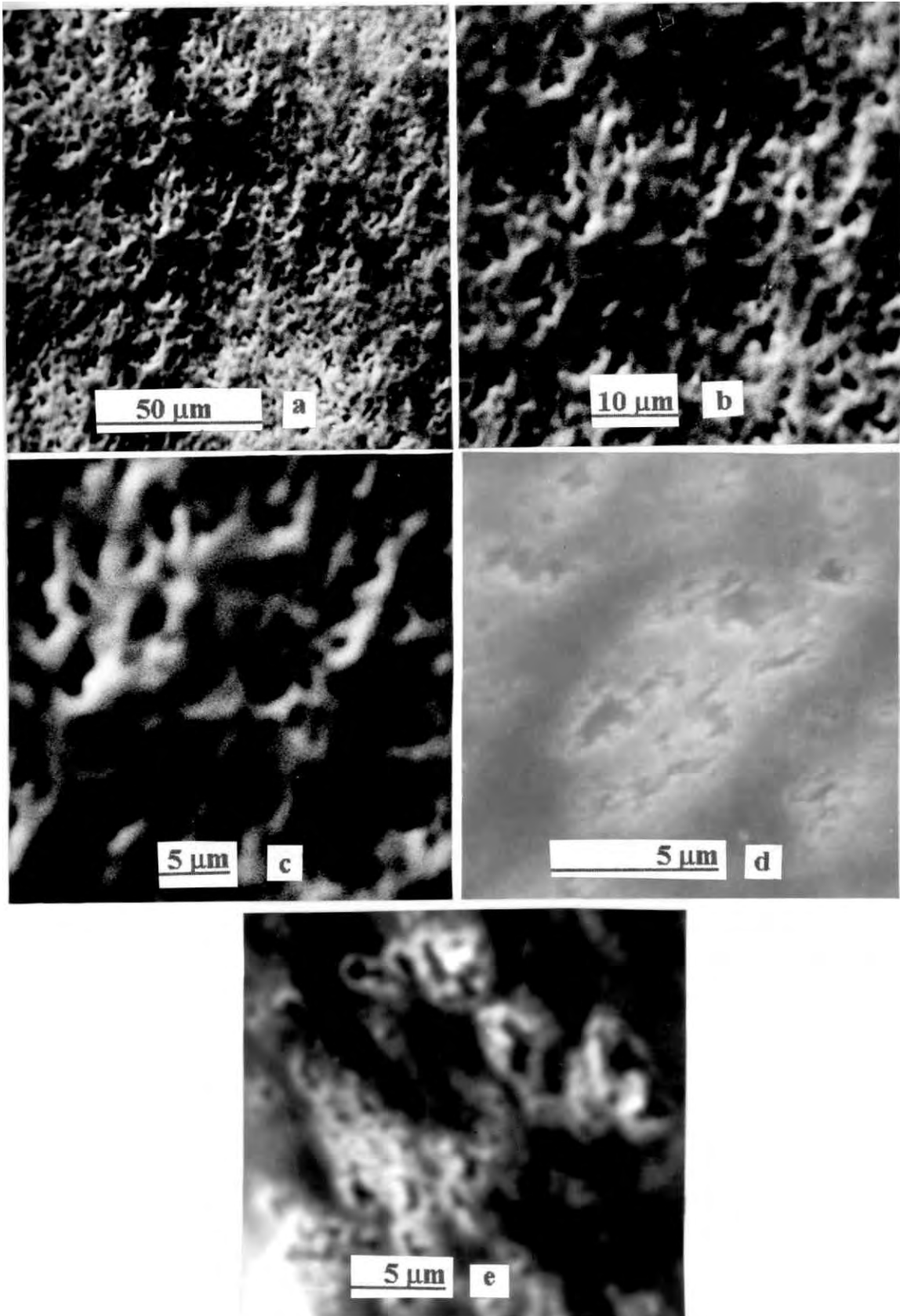


fig 3.26 Muestra E14. Se observa una estructura micro dendritica con intersticios vacíos regularmente dispuestos y ocupando aproximadamente el 40% del volumen total, se nota enlace intergranular idénticos a los obtenidos por sinterización, aquí los granos son de 1 μm.

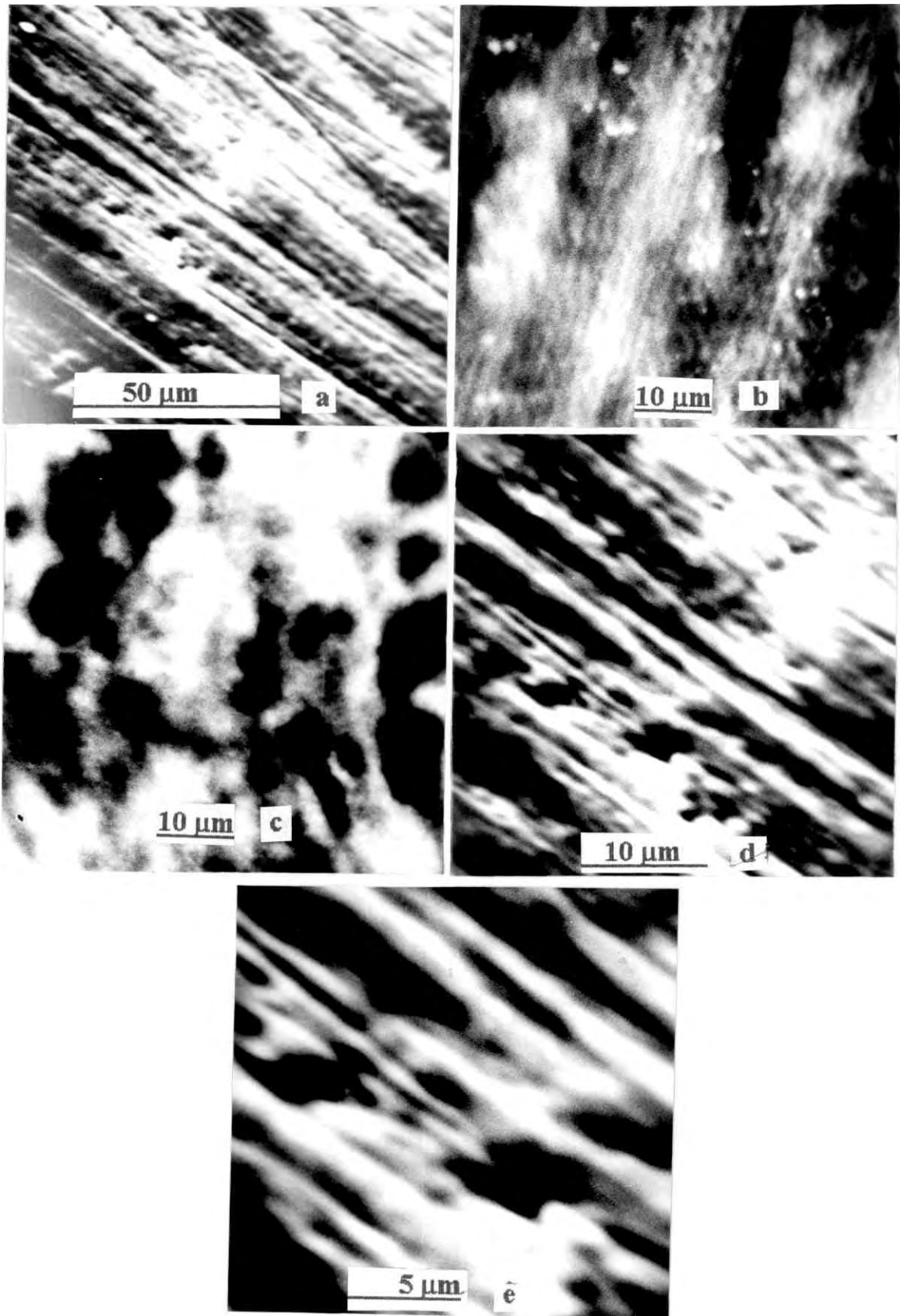


fig 3.27 Muestra E16 Se revela una ligera deformación plástica y muy compacta, aparentemente es una fase avanzada de un proceso de sinterización, se resuelve una textura superficial muy fina con granos de 0,2 μm.

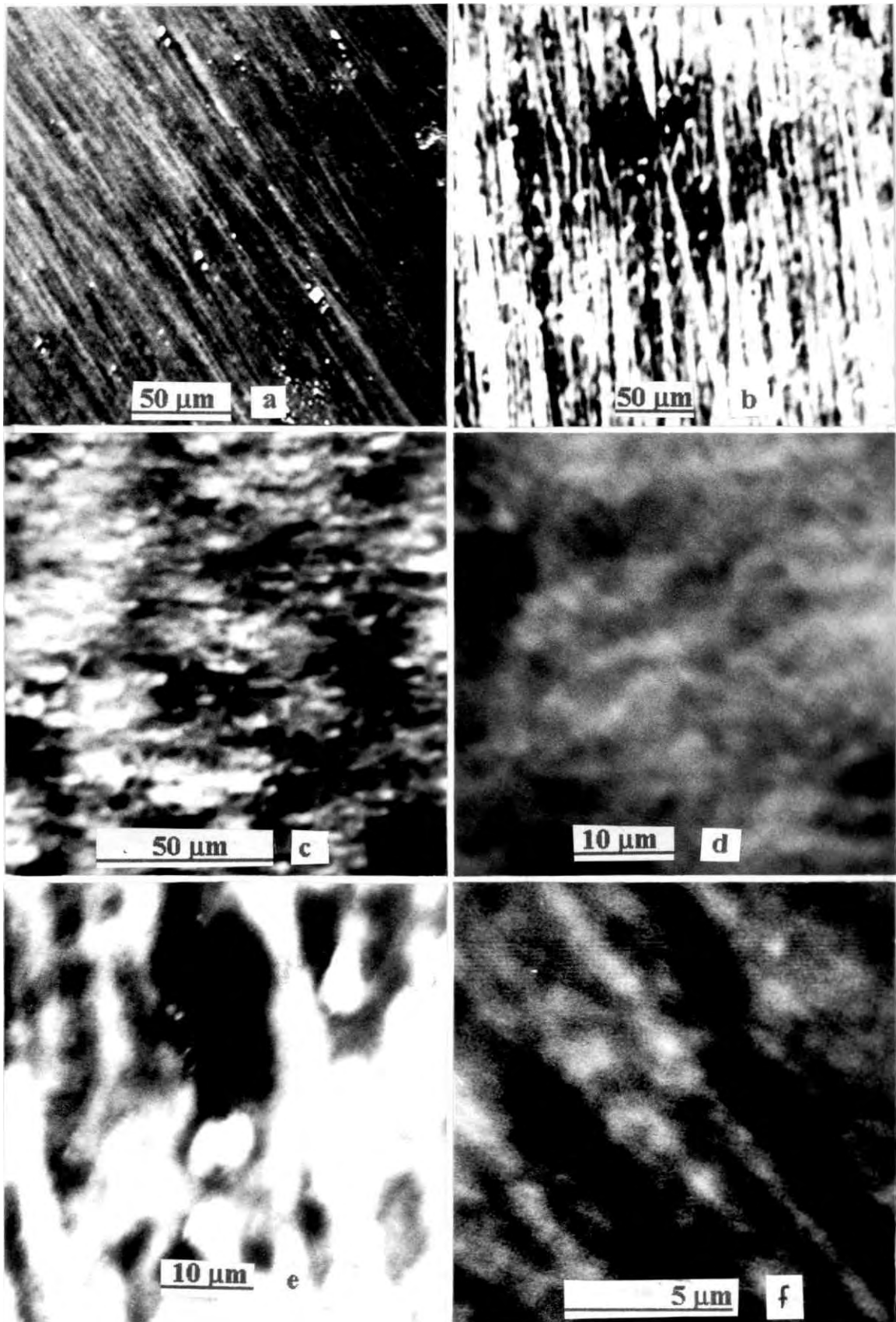


fig 3.28 Muestra E18. Observamos mucha adherencia de los granos a la frontera de la película y mucha deformación superficial en la parte gruesa, en la superficie de los filamentos observamos una granularidad fina aparentemente en un estado avanzado de sinterización con granos precursores de ion.

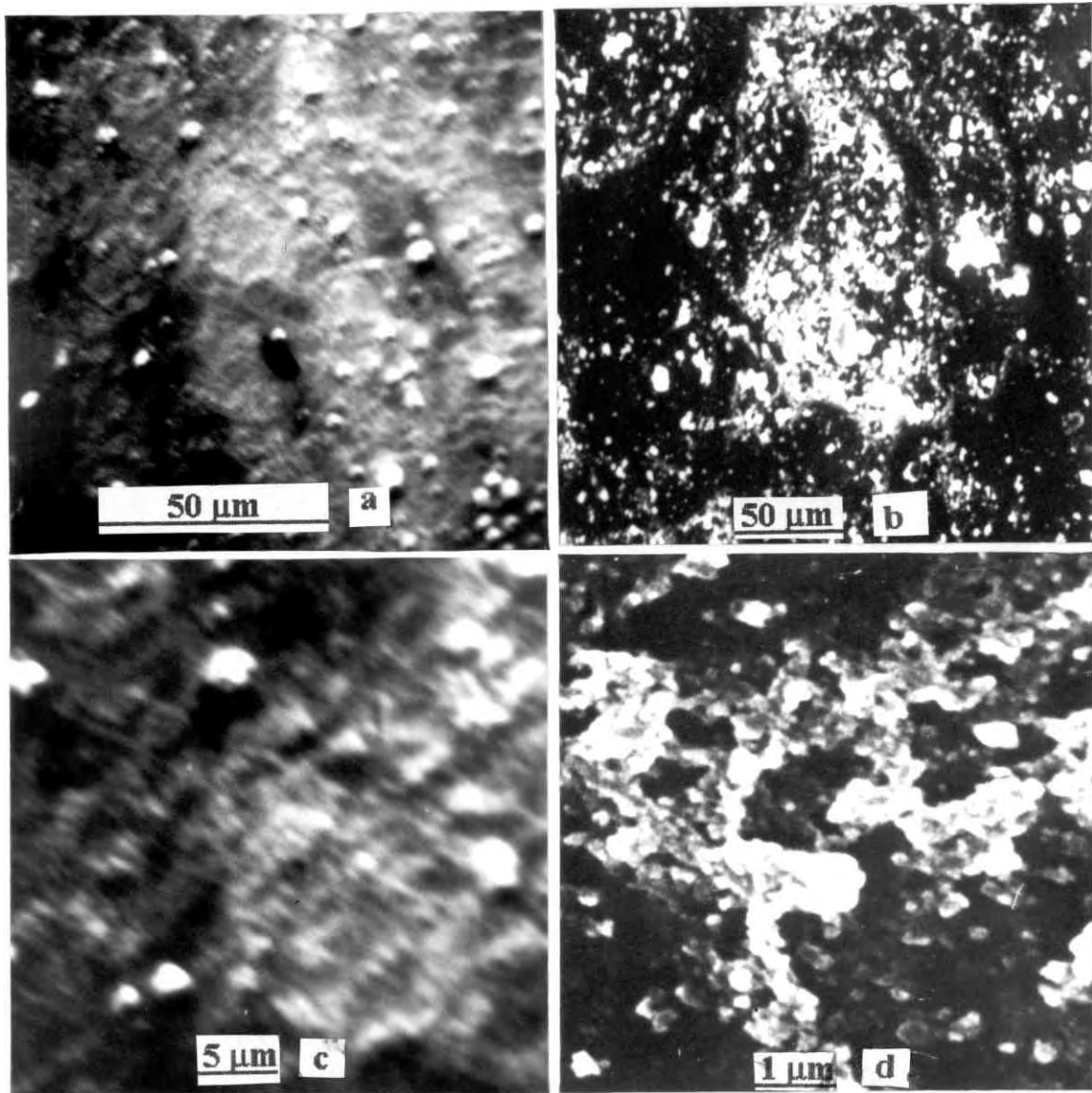


fig 3.29 Muestra F9 Se observan gotas en un proceso avanzado de fusión, los diámetros promedios son alrededor de 15 μm , sobresalen de la superficie algunos granos de aprox. 3 μm , se nota granularidad fina muy resuelta aparentemente correspondiente a una fase diferente (muy reflectiva a los electrones).

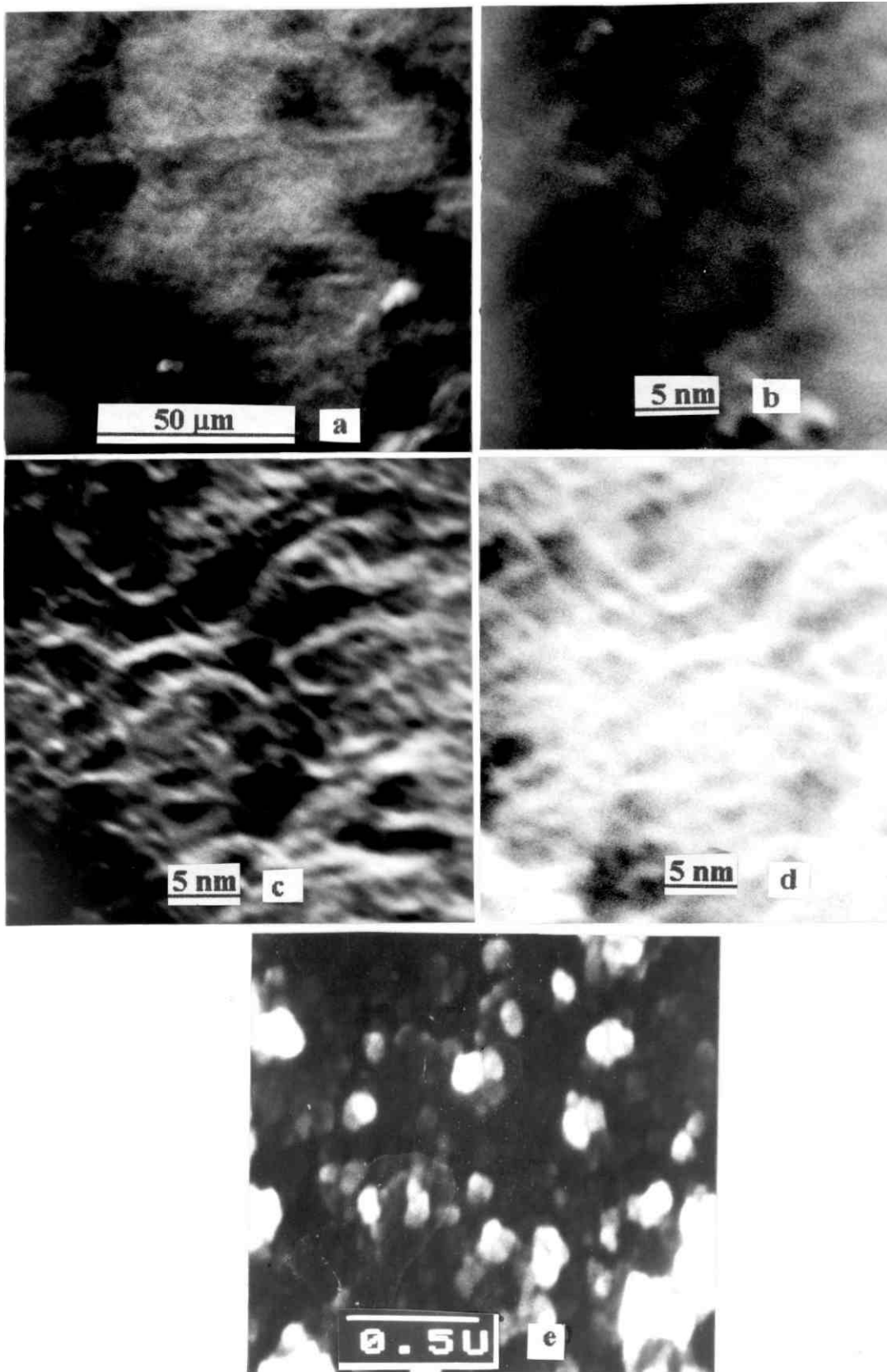


fig 3.30 Muestra F10. Se nota fusión de las gotas en una superficie cuasi continua de muy baja porosidad, se nota un proceso muy avanzado de fusión o sinterización, la granularidad fina sigue manifiesta y sus granos miden aproximadamente 50 nm.

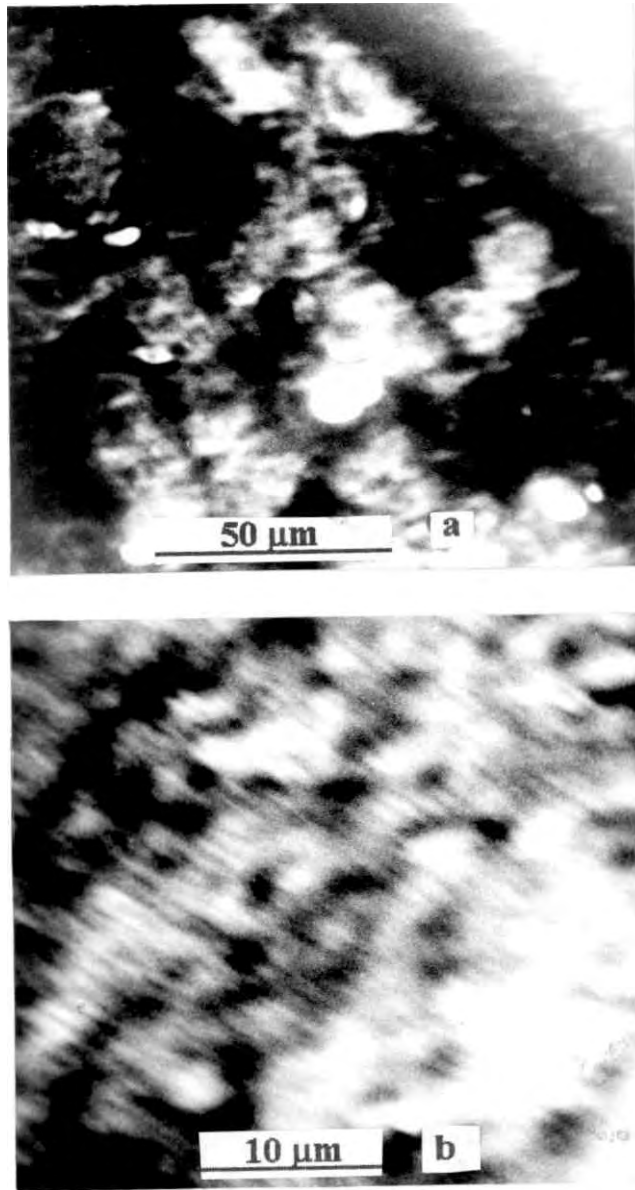


fig 3.31 Muestra F12. Se observa que las gotas han formado conglomerados circulares de 12 μm y con granularidad fina de 1 μm .

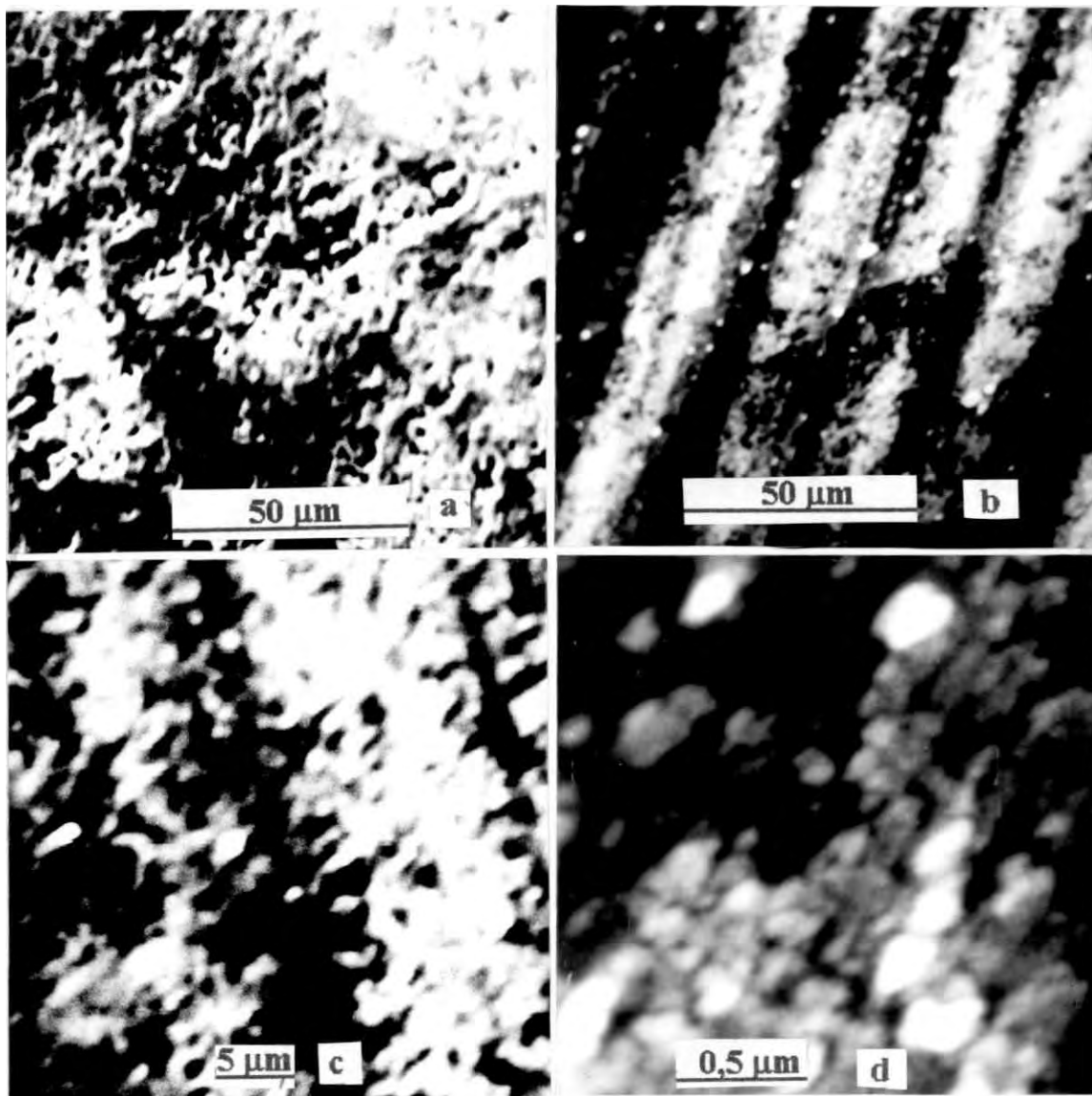


fig 3.32 Muestra F13. Observamos conglomerados de 50 μm de diámetro (foto a) producido por las gotas y una porosidad fina muy homogénea, también se notan surcos originados por deformación plástica (fotos b, c y d), los granos finos aparentemente en un estado avanzado de sinterización que miden aproximadamente 500nm.

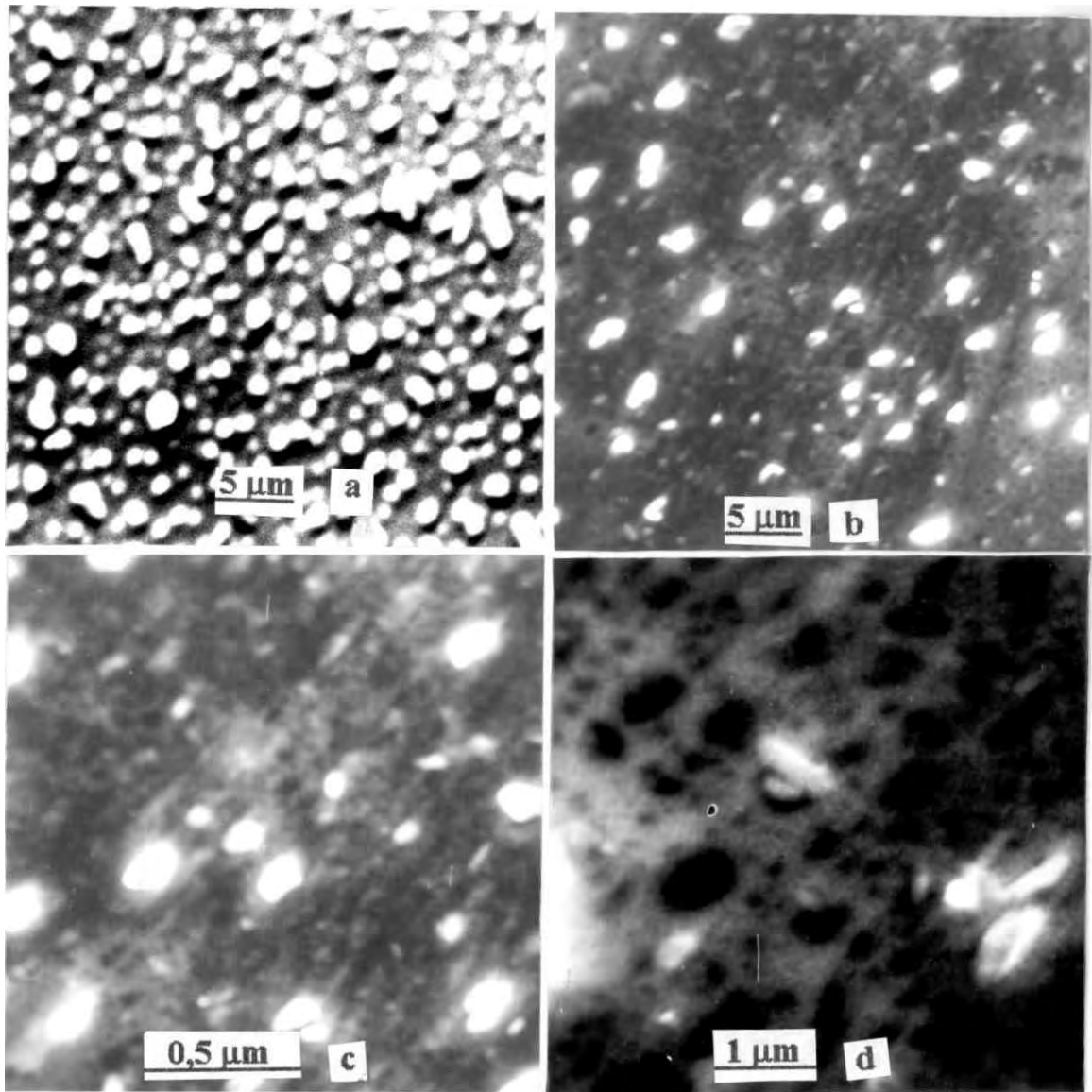


Fig 3.33 Muestra F14. Se observa una superficie muy compacta pues no muestra deformación plástica y no hay porosidad apreciable, en el campo oscuro se notan partículas bastante fusionadas y menores de 1 μm, también se nota una rugosidad superficial muy fina y esporádicos poros que no superan a 1 μm.

De las medidas obtenidas por el análisis mediante el microscopio electrónico de barrido se ha resumido la tabla de datos 3.7 en donde incluso podemos apreciar en algunos casos los tamaños de los poros.

Muestra	Conglomerado (μm)	Grano Fino(nm)	Diam. De poro (nm)
E2	5	200	100
E4	20	100	
E7	20		
E8	3	10	1000
E14	5	10	
E16		200	
E18		1000	
F9	15 y 3		
F10		50	
F12	12	100	
F13	50	500	
F14		1000	1000

*tabla 3.7 Resumen de los datos correspondiente a los tamaños de conglomerados y granos finos obtenidos por **microscopía** electrónica de barrido.*

3.3.5 CARACTERIZACION POR MIC. ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con respecto a las características morfológicas granulares y cristalinas de la muestra, este análisis fue efectuado con el **MET JEOL 100 CX** del **Instituto de Física** de la **UNAM DF** y el **Lab. de Microscopía Electrónica de la Fac. De Ciencias de la UNL**.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA MET

Las películas fueron removidas del sustrato de vidrio usando una pequeña espátula afilada, esta tenía filos de platino y fueron obtenidas quebrando finamente una hoja de afeitar, las partículas producidas fueron recogidas en una gota de aproximadamente 0,2 ml de agua destilada, posteriormente la suspensión se colocó con ayuda de un **cogegotas** sobre una rejilla para **MET** con membrana de **parlodion** y capa conductora de carbón, esta preparación se dejó secar en las proximidades de una lámpara a baja temperatura, por 30 minutos, en la figura 3.34 podemos apreciar la secuencia de la preparación de la muestra para **MET**.

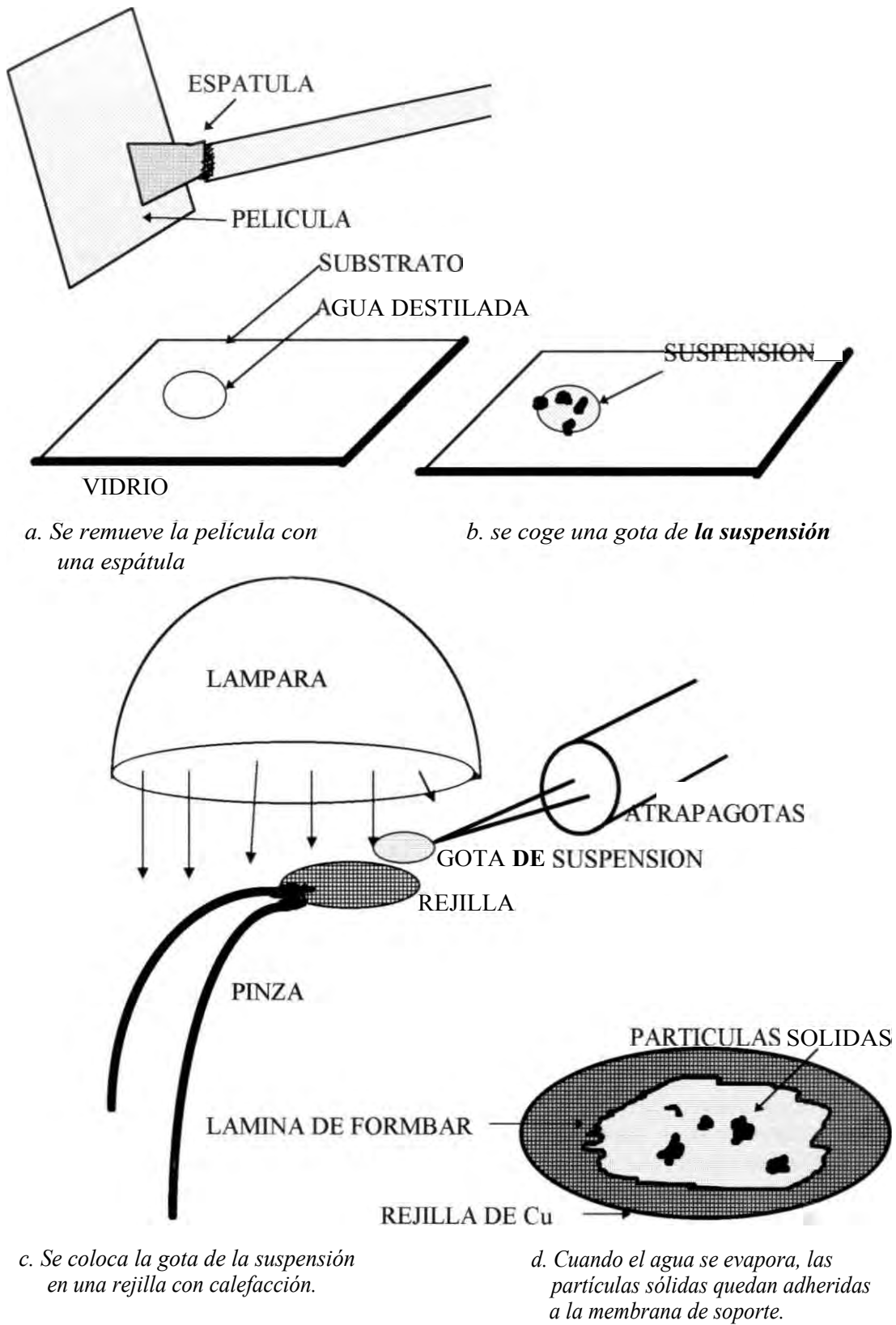


Fig. 3.34 Secuencia gráfica de la preparación de las muestras de películas de SiO_xN_y para MET.

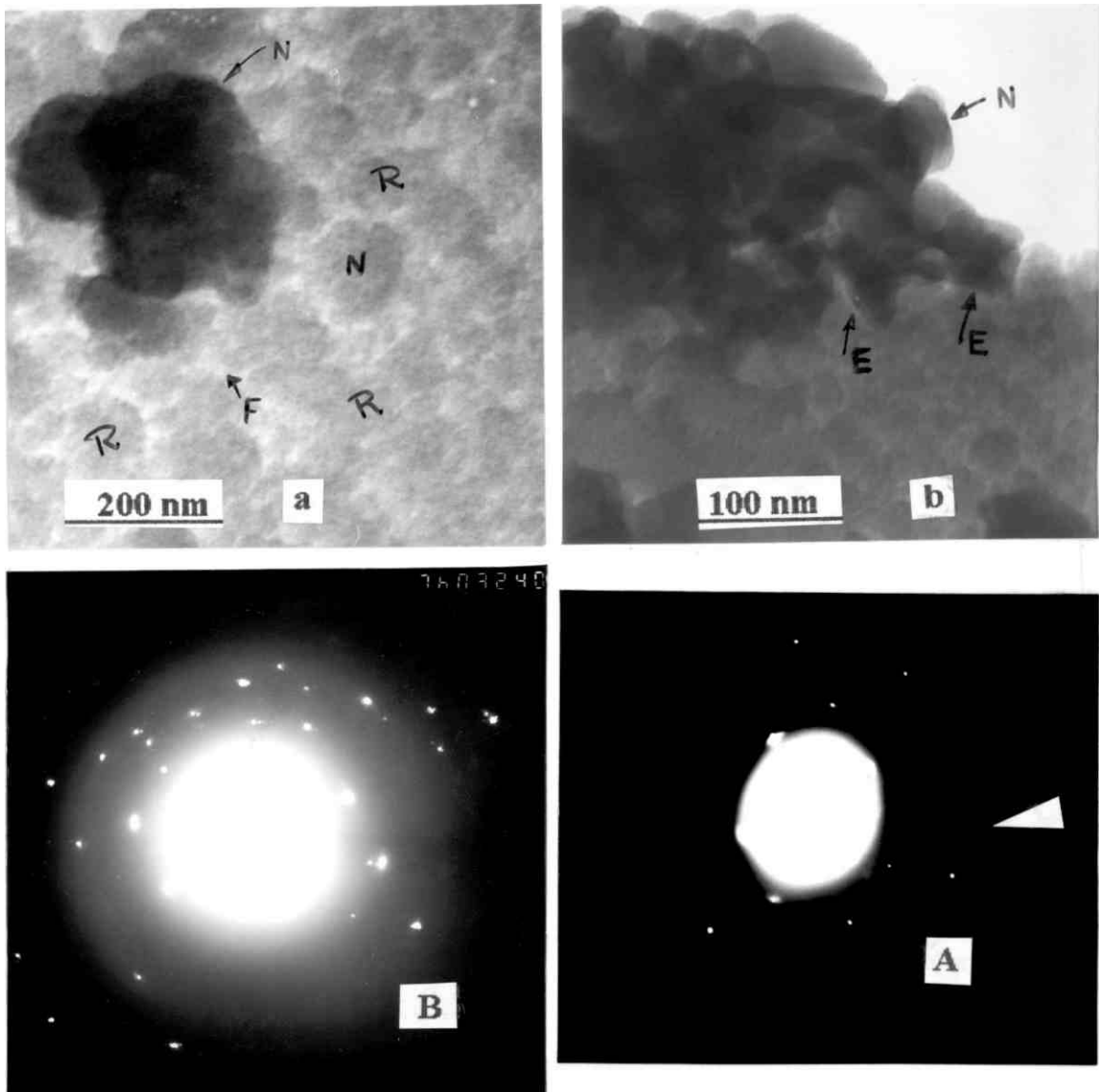


Fig 3.35 Muestra E2. Se observan fronteras de grano E (a), núcleos de crecimiento N, racimos regulares R de 100 nm, granos finos F de 10 nm, no se aprecia crecimiento cristalino, si no granularidad extrafina entre 1 y 2nm. (resolución atómica).(b) sin embargo el análisis por difracción electrónica demuestra la presencia de estructuras cristalinas muy esporádicas (A y B).

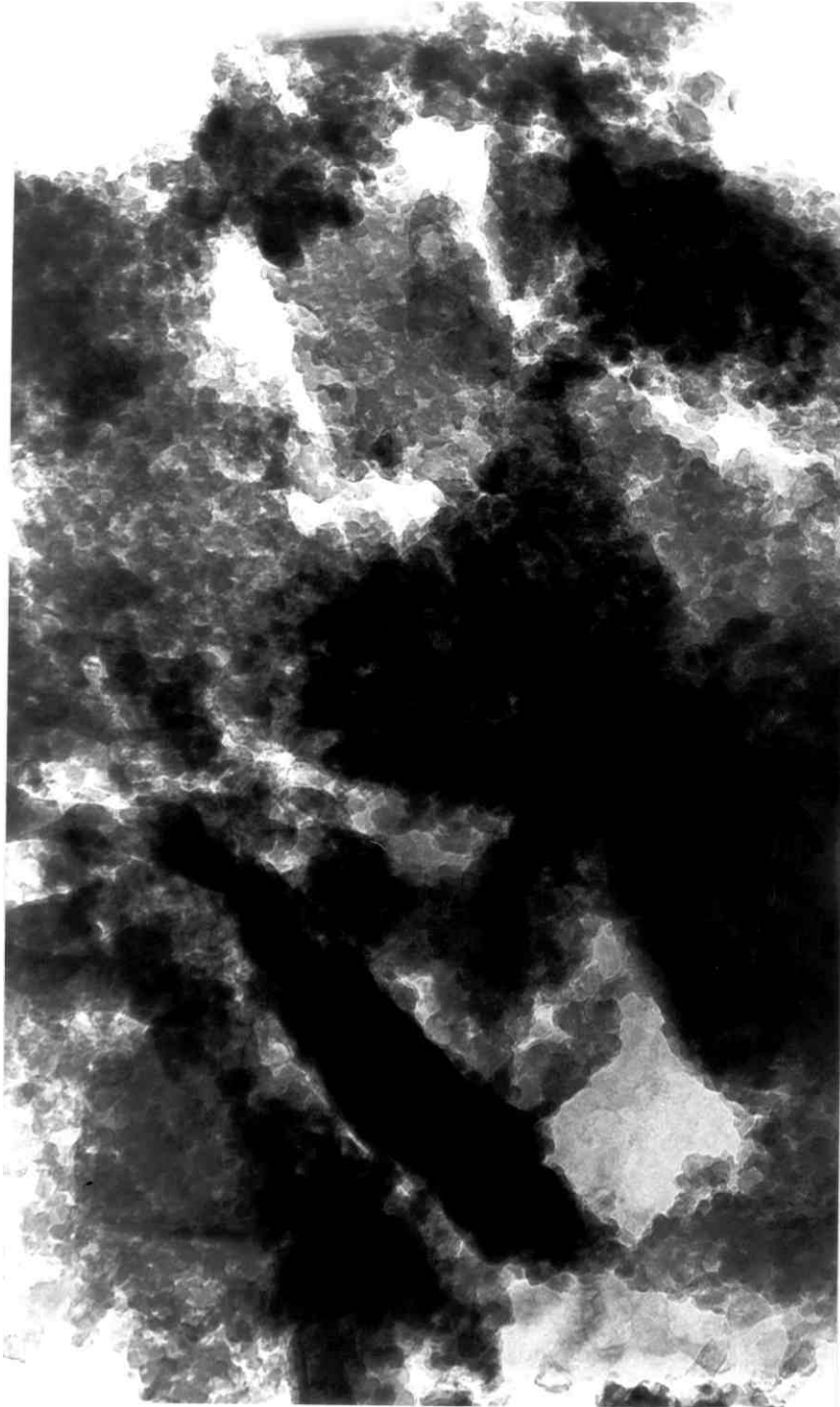


Fig. 3.36 Muestra E3. Se observan partículas densas con bordes ligeramente rectos y tamaño promedio de 400 nm, además una granulidad muy abundante de aproximadamente 40 nm.

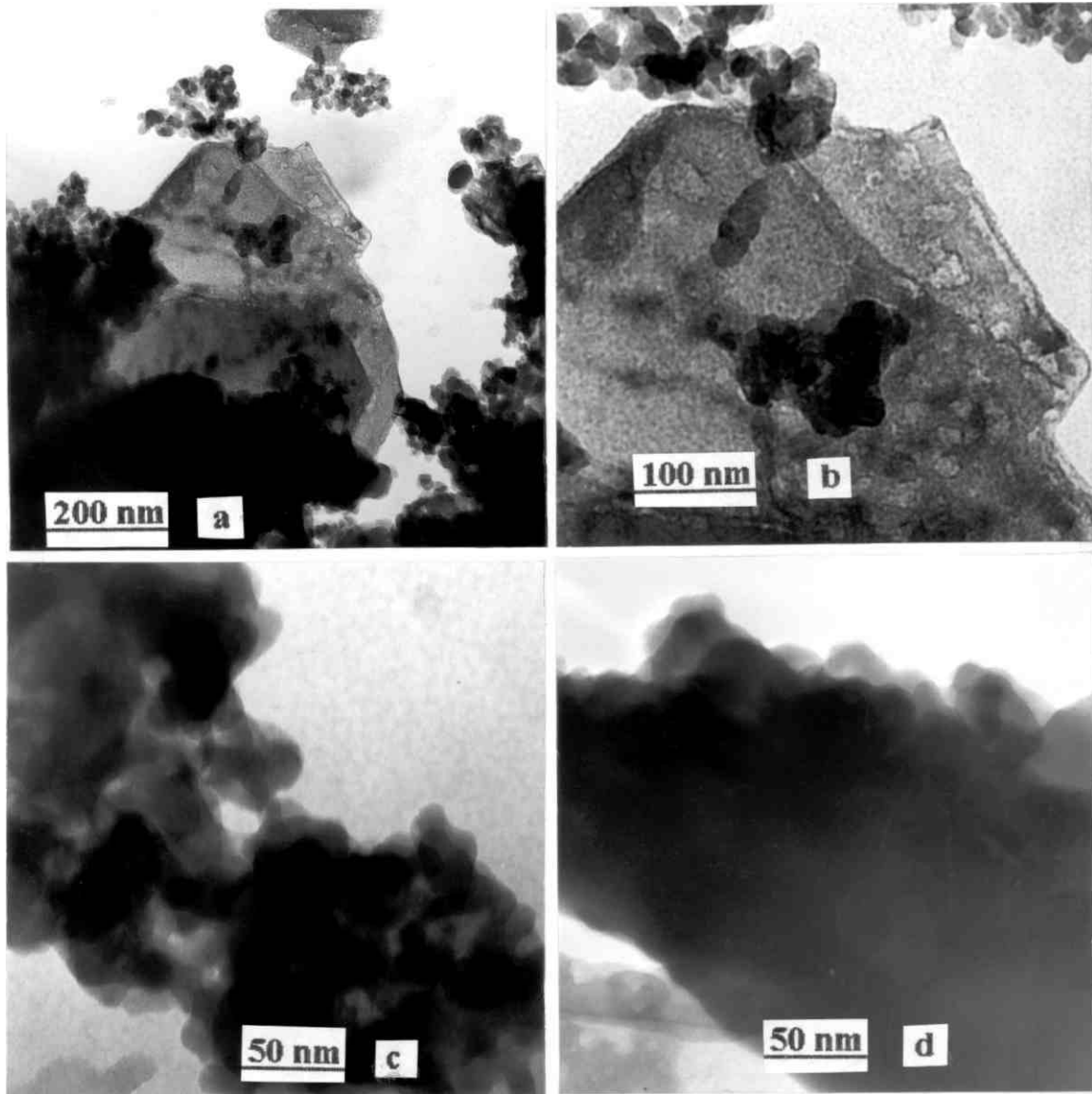


Fig. 3.37 Muestra E3 se observa a mayor magnificación posibles estructuras cristalinas (a y b) y un proceso avanzado de fusión intergranular (c y d).

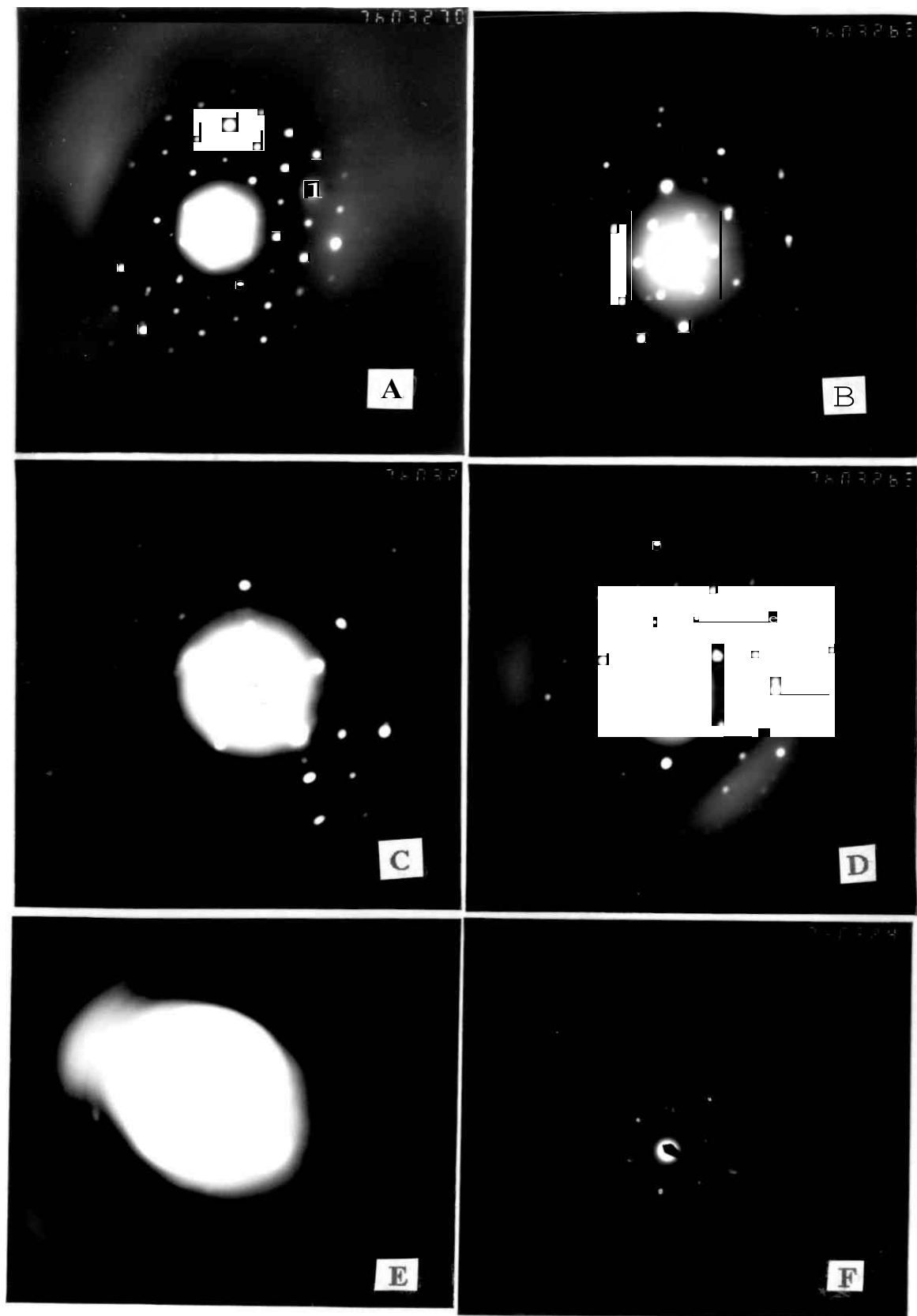


fig 3.38 Muestra E3, En el análisis por difracción electrónica se confirma la presencia de estructuras cristalinas muy escasas pero definidas (A y B), también estructuras cristalinas de muy poco ordenamiento o probable fase temprana de formación (C, D y F) y una abundante estructura amorfa (E).

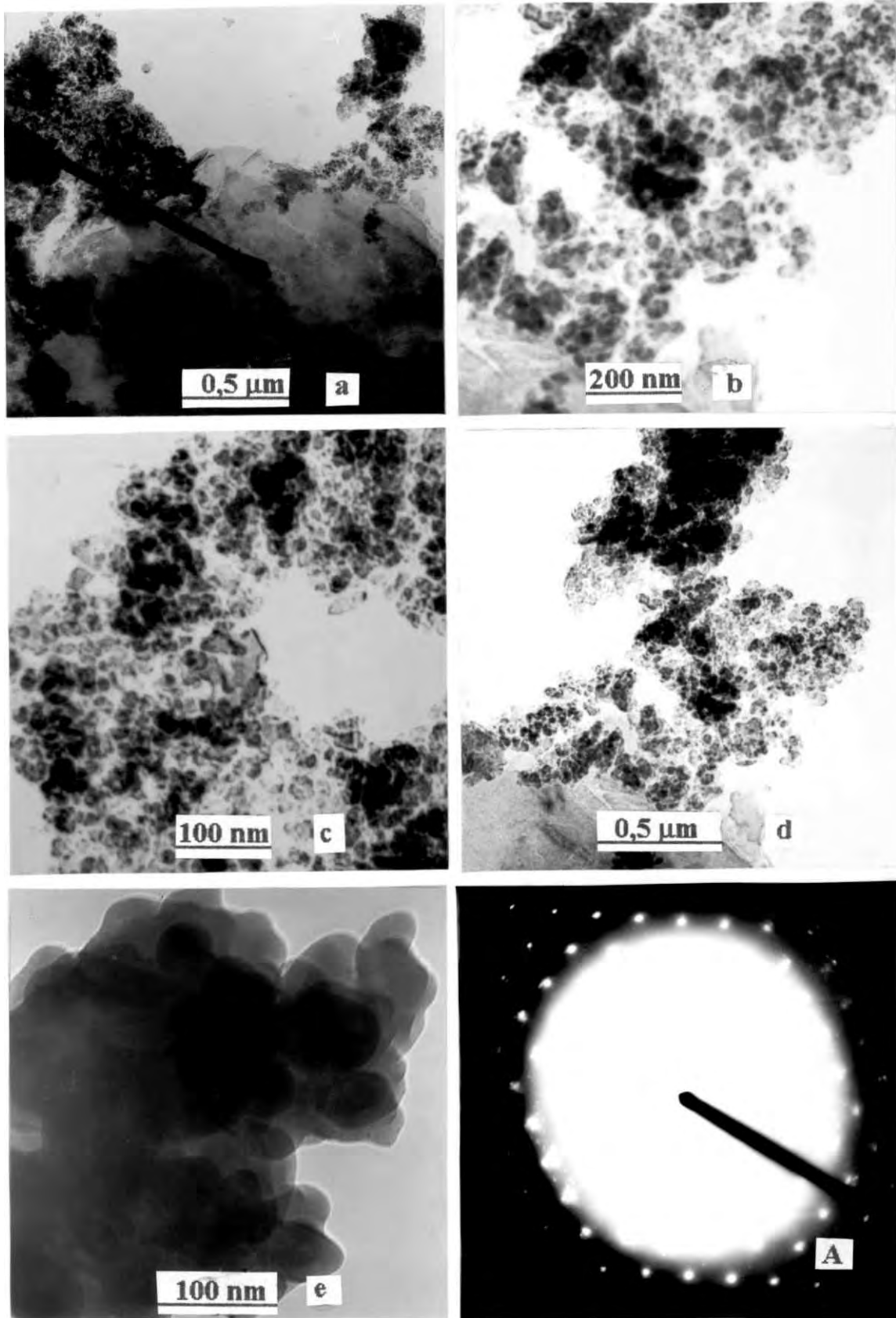


fig. 3.39 Muestra E4. Se aprecian granos grandes en fase desarrollada de 50 nm con abundantes granos pequeños de 15 nm (a), se observa una fase en forma de minúsculos granos de densidad alta y otra fase granular grande de menor densidad (b, c y d), se observa una fase granular fina con granos de 10 nm, también se observa una fase intermedia de granos finos de 25 nm aglomerándose para conformar un grano grande en forma de mora de 100nm (e). la difracción electrónica ha mostrado una ligera cristalinidad (A).

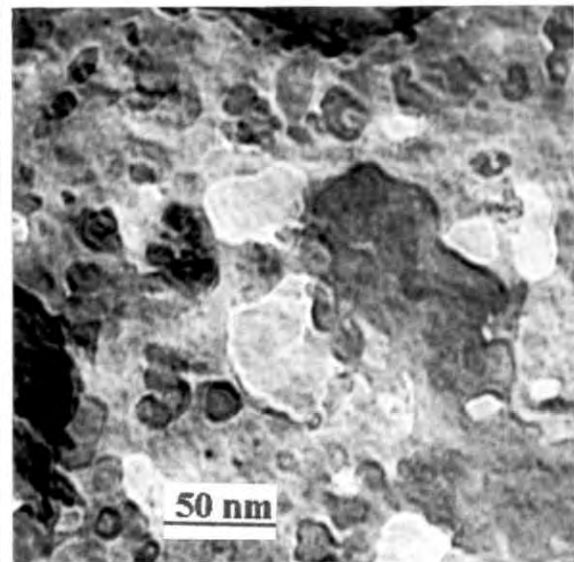
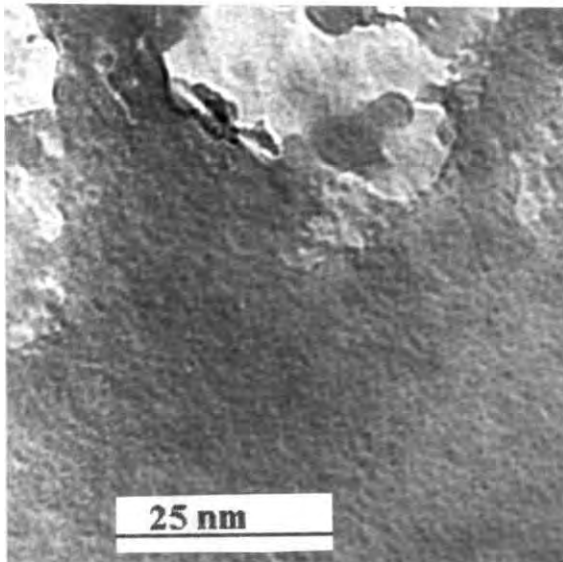
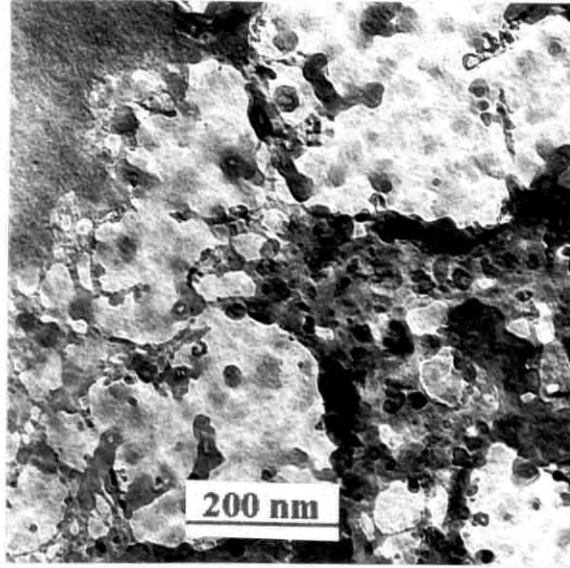


fig 3.40 Muestra E7. Se revela la presencia de dos fases, una de granularidad fina de 5 nm con población diferenciada por zona y otra fase de naturaleza granular mas densa C y aparentemente producidas por proceso de coalescencia (fotos a,b,c) el grano en estos casos mide 20 nm,

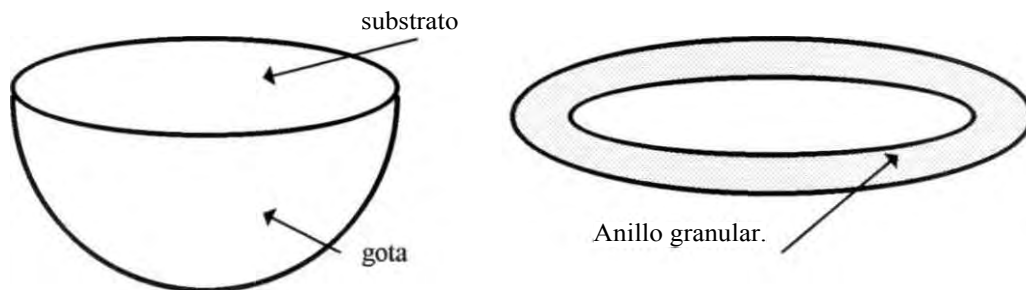


fig. 3.41. Esquema de formación de los anillos granulares producidos por las gotas.

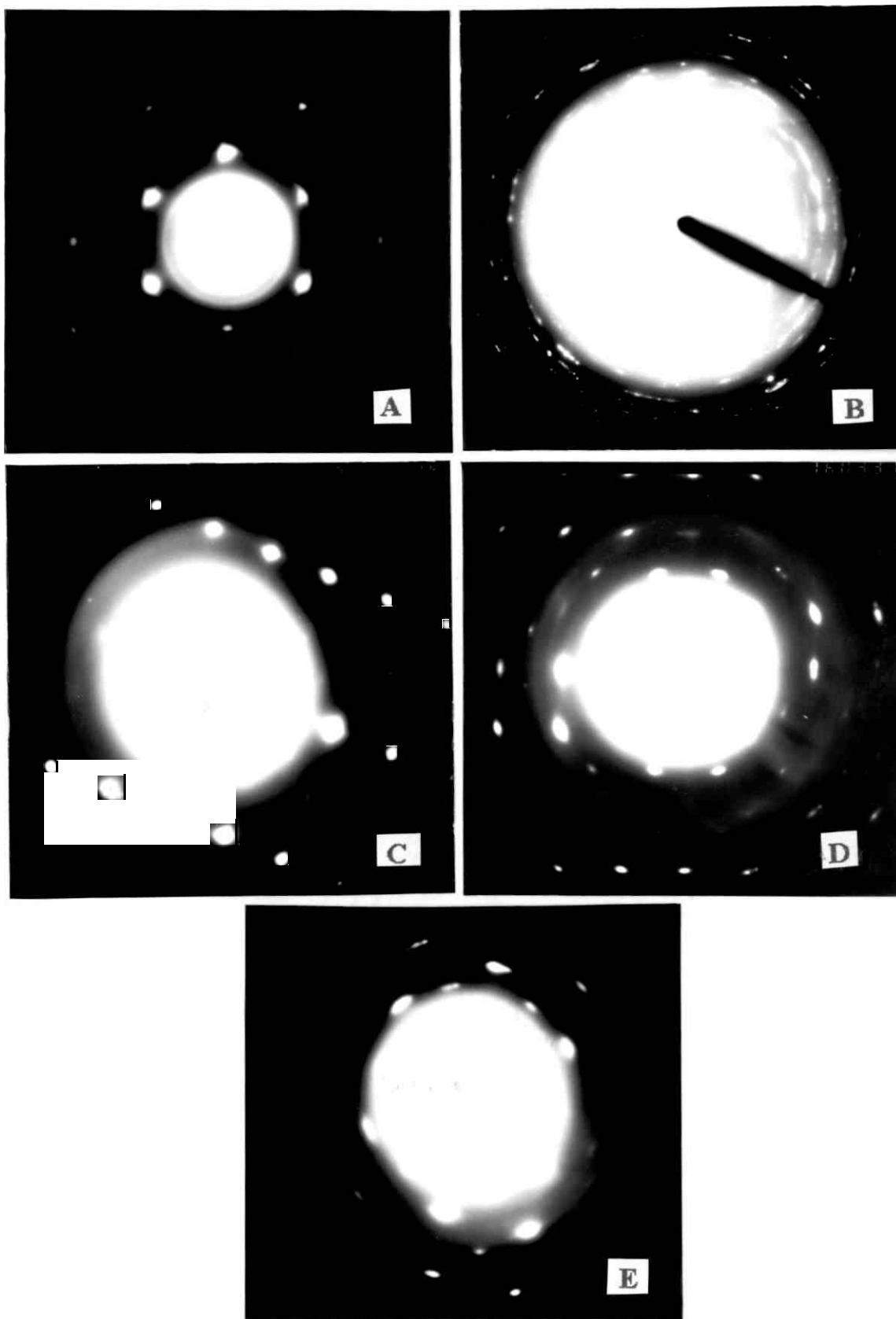


fig. 3.42 Muestra E7. La difracción nos muestra presencia monocristalina (fotos A, C, D y E) y de polvo cristalino (foto B).

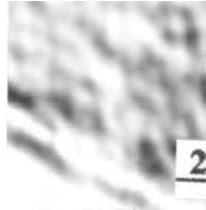


fig 3.43 Muestra E8. En la imagen de contraste en campo claro de una cuña se observan oscilaciones de la intensidad de las ondas transmitidas por el material, asemejan un defecto de tipo plano inclinado que da lugar a bandas de extinción, la irregularidad de las franjas revelan la amorficidad de la muestra. Se nota formación de granos cuyo tamaño promedio es 7 nm, se aprecia también una estructura filiforme paralela a la frontera terminal del grano.

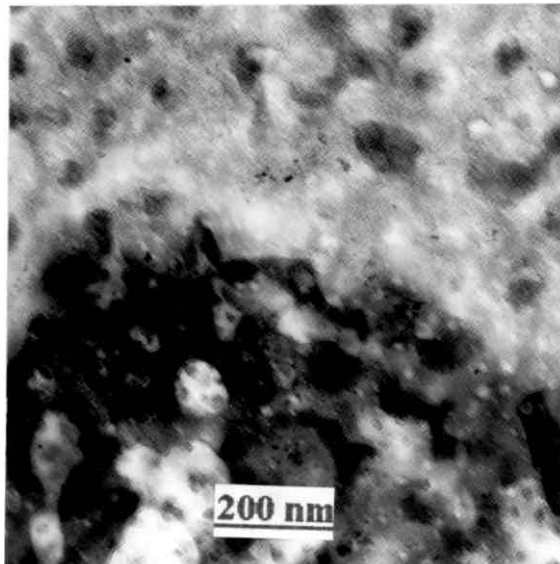
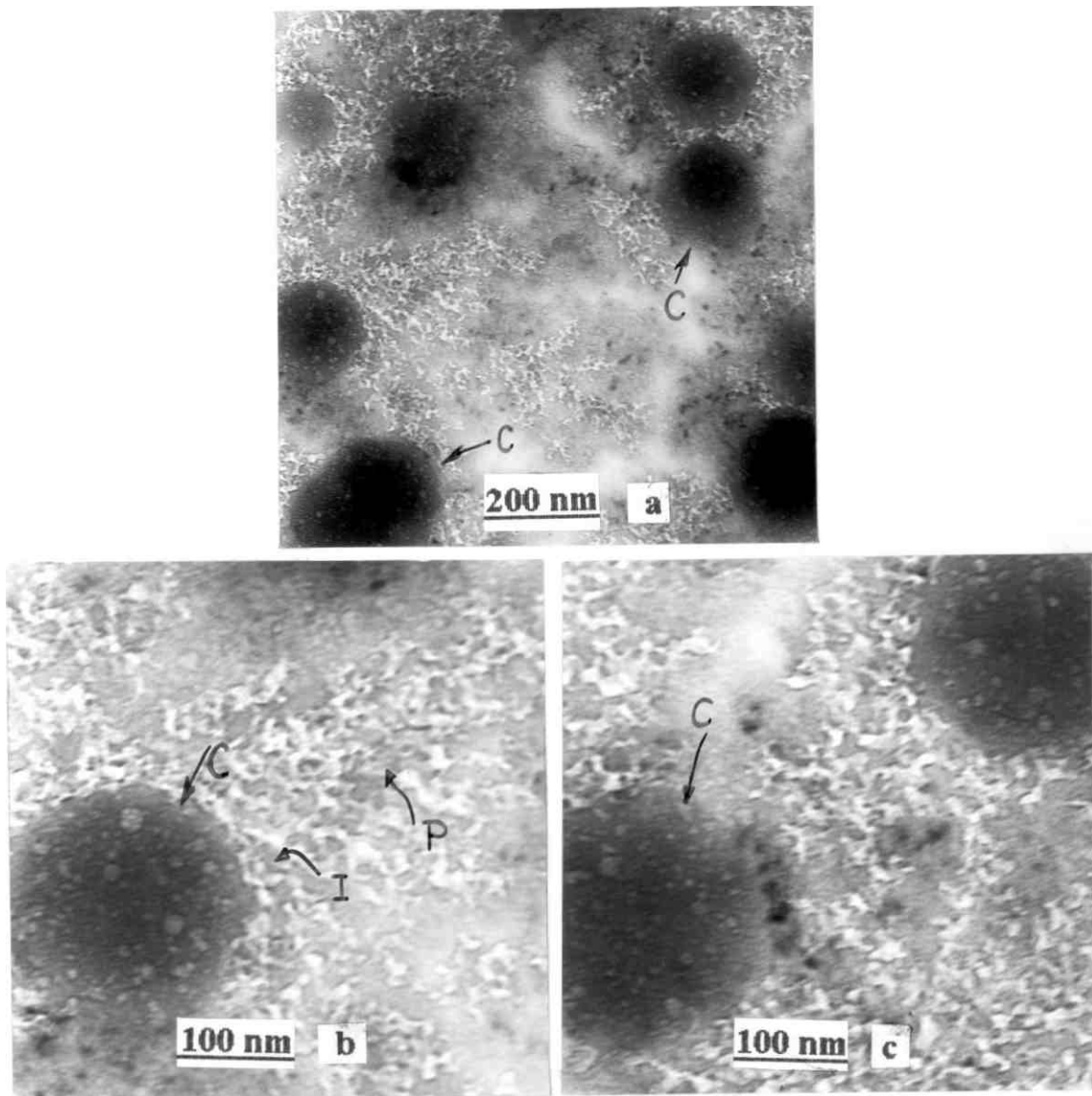


fig 3.44 Muestra E9. Apreciamos estructura porosa con agujeros de 100 nm y poros aun mas finos de 15 nm, se observan granos en formación y aglutinados.



*fig 3.45 Muestra E10. Esta muestra revela dos tipos de porosidad reticular, una de intersticios **I** finos y esporádicos de 70 nm de abertura y otra porosidad **ultrafina** **P** que se encuentra regularmente distribuida, aunque se aprecia mayor cantidad de ellas en las vecindades de los conglomerados de **coalescencia** **C** de aspecto muy circular y denso (a), aquí los poros tienen espacios de **aprox. 10 nm** y los aglomerados 200 nm. Se puede notar que los conglomerados tiene una dinámica de formación en estado fluido ya que los ultra poros han congelado la dirección de las corrientes de formación de conglomerados tal como se aprecia en las fotos b y c.*

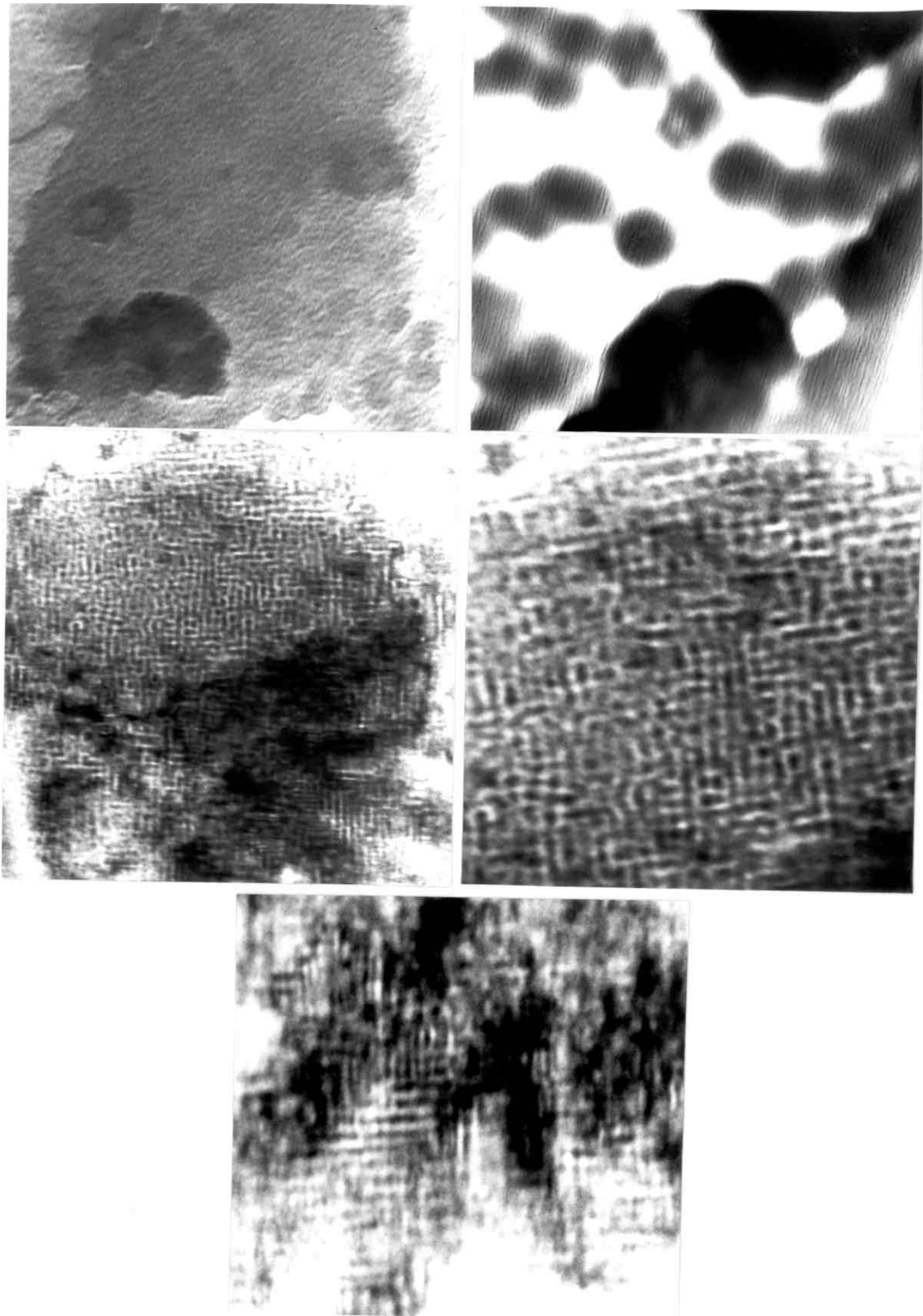
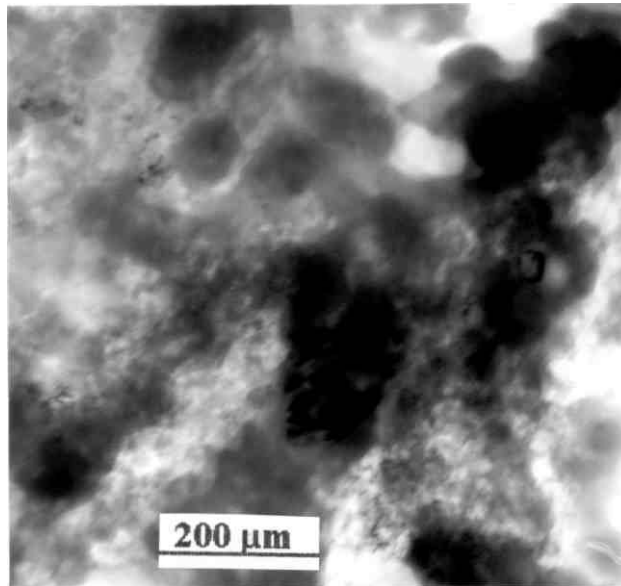


fig 3.46 Muestra E16. Se observan granos de apariencia amorfa y granularidad fina homogénea (a), granos medianos en procesos de sinterización o fusión (b) . La cristalinidad observada ha sido muy baja, un grano muy singular nos mostró una fase cuasi cristalina y una amorfa (c), la fase cuasicristalina ha sido ampliada y se observa una estructura reticular cuasi cuadrada (c y d).

Del análisis difractométrico correspondiente a la muestra El 6, podemos afirmar que el patrón de difracción coincide con el de la **crystalita SiO₂** ficha 39'1425 (Hay muchos datos que no llegan a cubrir toda la serie de distancias, justamente porque no tenemos polvo cristalino) corresponde al sistema **tetragonal** con parámetros de red

$$a_0 = 4,973 \text{ \AA}, \quad b_0 = 4,973 \text{ \AA}, \quad c_0 = 6,9236 \text{ \AA}$$



*fig. 3.47 Muestra F9. Observamos conglomerados de aproximadamente 80 μm y una granulidad fina de dimensiones menores a los 10 μm , no se **manifiesta** ninguna apariencia cristalina.*

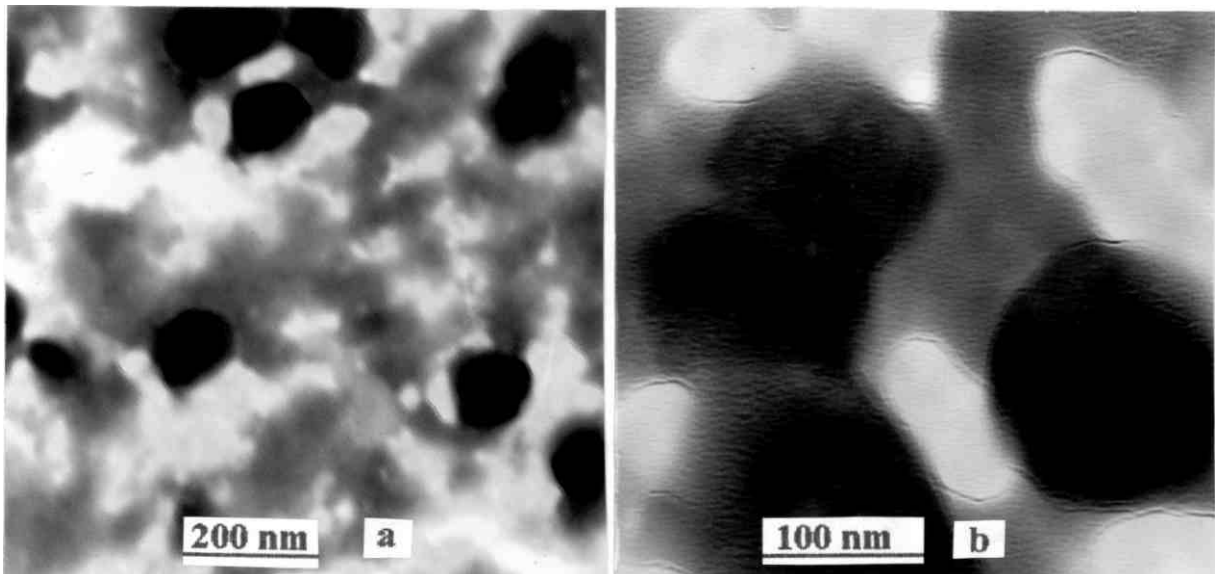


fig. 3.48 Muestra F11. Se observan granos de aspecto esférico de 100nm aparentemente de una fase diferente, también granos muy deformados y abundante porosidad fina.

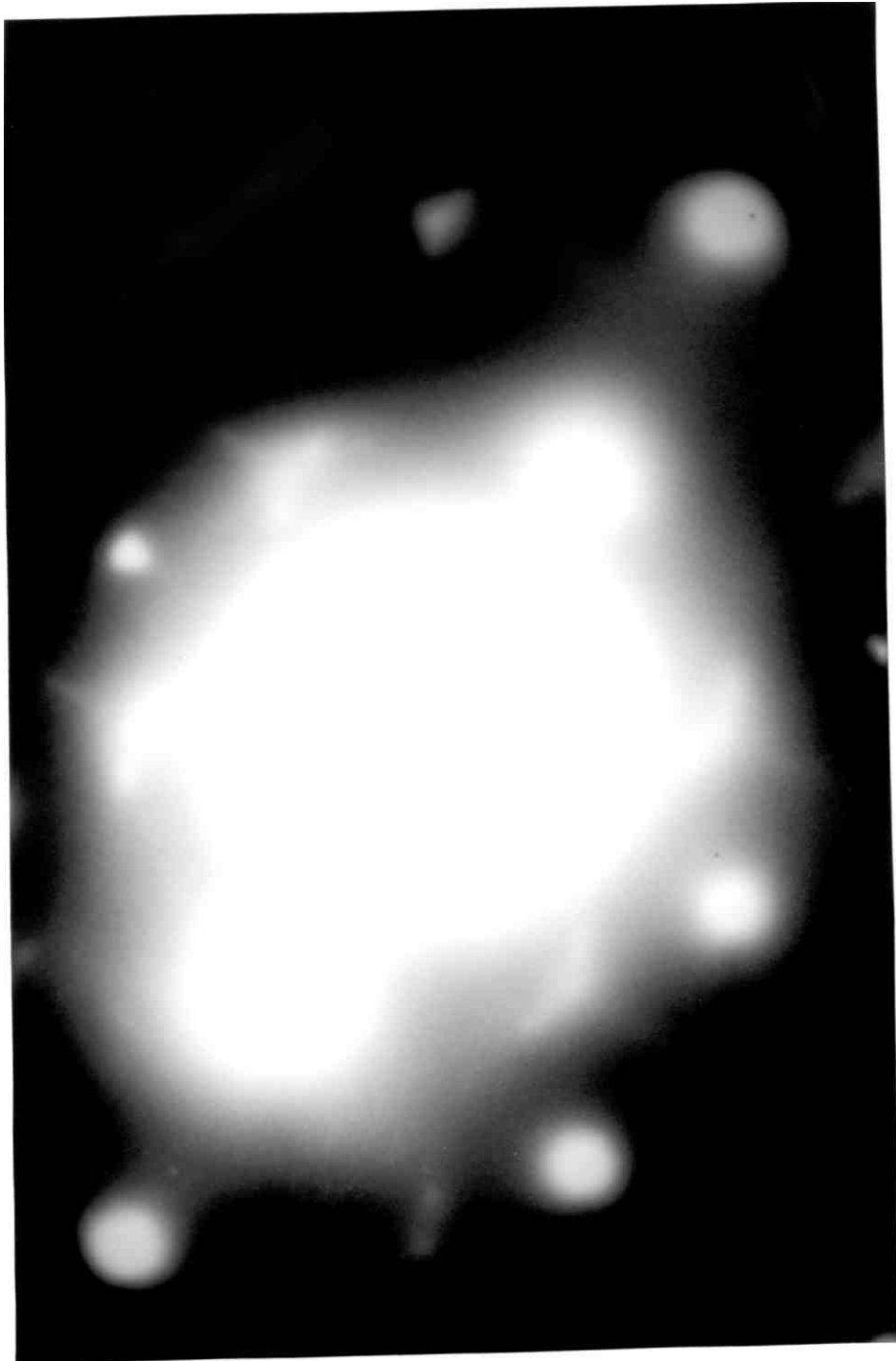


Fig. 3.49 Muestra F11. En la difracción se observa una serie incompleta de distancias interplanares, probablemente ocasionados por la interacción dinámica de los electrones con el material, lo que no sucede con los rayos X, el análisis difractométrico nos proporciona una gran similitud con la ficha 18-1171 JPS del Oxido Nitrurado de Silicio $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ con estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red: $a_0=8,843\text{A}$, $b_0=5,473\text{Å}$, $c_0=4,835\text{Å}$. Se nota también la presencia de Oxido de Silicio SiO_2 Tridymita correspondiente al sistema monoclinico con parámetros de red: $a_c=10,04\text{A}$, $b_c=17,28\text{A}$, $c_c=8,20\text{A}$ y ángulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=91,50^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

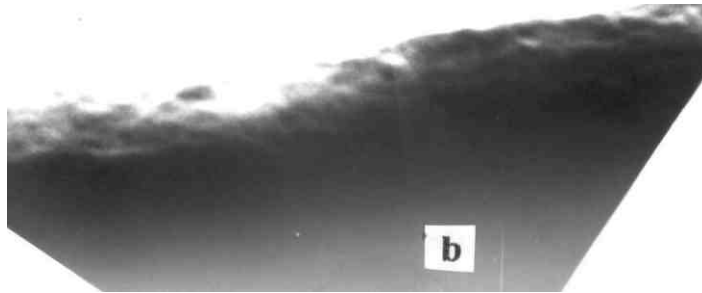
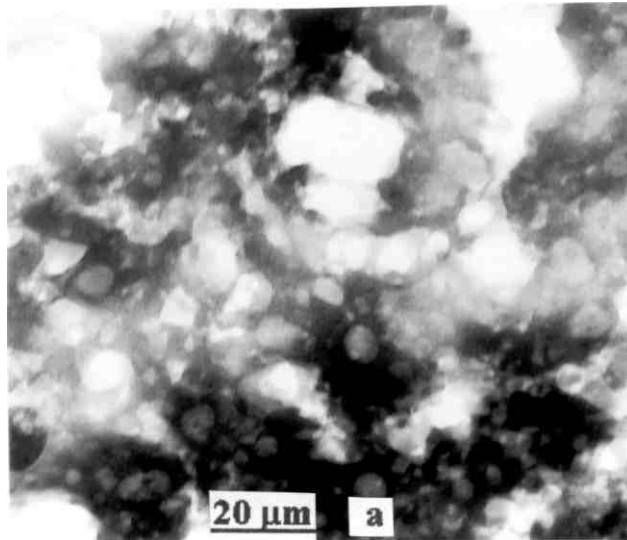


Fig.3.50 Muestra F12. Se observa porosidad fina de $5\mu\text{m}$ y granos de $2\mu\text{m}$ (a), también se aprecia en el borde terminal del grano (b) una estructura amorfa de la película. En el análisis difractométrico se ha notado la presencia de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, NH_4NO_3 (155°C) y NH_4NO_3

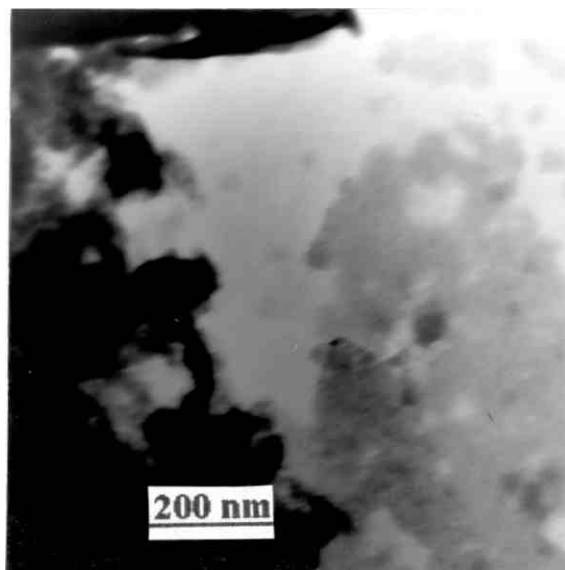


fig.3.51. Muestra F13, se puede apreciar partículas amorfas con diferentes densidades debido al espesor, además se aprecia una fina granulación entre 10 y 20 nm.

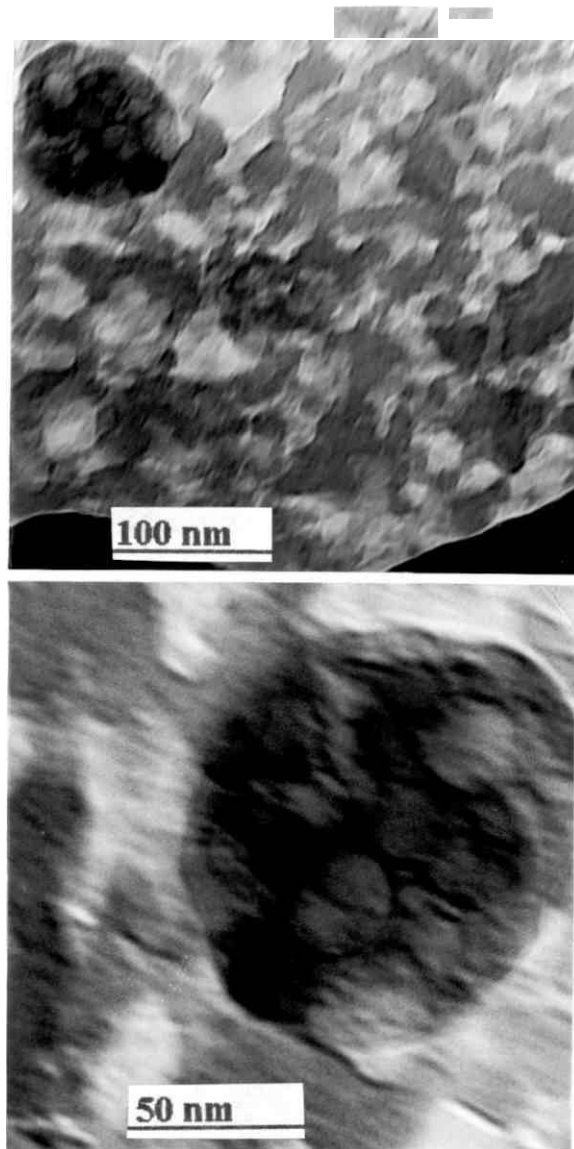


fig 3.52 Muestra F141. Observamos granos circulares de 40 nm y algunos núcleos de crecimiento granular de granos finos de 2 nm. El análisis difractométrico muestra la presencia de Si_3N_4 del sistema cristalino tetragonal con parámetros de red: $a_c = 9,245 \text{ \AA}$, y $b_0 = 8,482 \text{ \AA}$,

A continuación se muestra el resumen de los datos importantes obtenidos por TEM.

Muestra	Grano Fino(nm)	Grano Ultra Fino(nm)	Diam. de Poro(nm)
E2	100	20, 10, 2, 1	
E3	1000, 100, 50		
E4	50	15	
E7	20	5	
E8			100 15
E9		7	
E10	200		70 10
F9	100	10	
F11	100		
F12	5 a 20 μm		
F13	400		
F141	40	2	

Tabla 3.8 Resumen de los datos correspondientes a los tamaños de granos finos, y granos ultrafinos obtenidos por microscopía electrónica de transmisión TEM.

3.3.5.1 ANALISIS DIFRACTOMETRICO POR TEM.

A continuación se muestran los cuadros de datos referente a los materiales que han sido encontrados por difracción electrónica en las diferentes películas analizadas por TEM, se debe mencionar que la presencia de estos cristales se observa como precipitados en muy pequeñas cantidades, para la calibración de la longitud de cámara se ha usado oro de acuerdo a lo indicado en la referencia [19].



Silicon Nitride
 Sys. Tetragonal
 $a_0 = 9,245 \text{ \AA} = b_0$

ficha JCPDS 40 1129

$c_0 = 8,482 \text{ \AA}$

hkl	$d_{hkl} \text{ \AA}$	d_{hkl}		
		E18(3371)	E18(3373)	F141(3354)
110	6,58			
200	4,68	-	-	-
002	4,28		-	-
102	3,83	3,80	-	
220	3,32	3,38	-	-
301	2,89	2,89		-
20	2,57		2,64	
302	2,51	-		2,49
400	2,32	-	-	
411	2,16	-	-	2,14
420	2,07	1,97		
501	1,80		1,86	-
413	1,75	1,73		-
530	1,59		1,60	
600	1,54	-	1,52	1,52
424	1,48			
216	1,43	1,45	-	-
006	1,41			
603	1,35	1,32	1,30	1,31
701	1,187		1,18	
711	1,16	1,17		
721	1,08	1,12	1,07	1,08
614	0,998			1,00
713	0,97	0,98		0,96
800	0,91	0,92	0,92	
830	0,89	0,89		
118	0,88	0,86	0,88	0,88
841	0,84		0,83	0,83
			0,79	0,76

Tabla 3.9 Cuadro comparativo de las distancias interplanares obtenidos por difracción electrónica de las muestras E18 y F141 con respecto a los datos JCPDS del Si_3N_4

SiO₂

Cristobalita
Sis. Tetragonal

Ficha JCPDS 39-1425

a_c=4,973Å = b_c c_c=6,9336Å

hkl	d _{hkl} Å	d _{hkl}					
		E16 3437	E18 3371	E18 3373	F11 3344	F11 3346	F11 3373
101	4,04	-	-	-	-	-	-
110	3,52	3,52	-	-	-	-	-
111	3,14	3,18	-	-	-	-	-
102	2,84	2,86	-	-	-	-	-
200	2,49	-	-	2,49	-	-	-
112	2,47	-	-	-	-	-	-
201	2,34	2,38	-	-	-	-	-
211	2,12	-	-	2,14	2,10	-	-
202	2,02	2,03	-	-	-	2,03	2,00
113	1,93	-	-	-	1,96	-	-
212	1,87	-	1,86	-	-	-	-
220	1,76	-	-	-	-	-	-
004	1,73	-	-	-	-	-	1,73
203	1,69	1,71	-	-	1,71	1,71	-
104	1,63	-	-	-	1,64	1,63	1,63
301	1,61	-	-	-	-	-	-
213	1,60	-	1,60	-	-	-	-
310	1,57	-	-	-	1,57	-	-
311	1,53	-	1,52	1,52	-	-	-
302	1,49	1,47	-	-	-	-	-
312	1,43	-	-	-	-	-	-
204	1,42	-	-	-	1,41	1,42	-
223	1,40	-	-	-	-	-	-
214	1,36	-	-	-	-	-	1,35
313	1,30	1,30	1,30	1,31	1,29	1,30	1,30
323	1,18	1,19	1,18	1,24	1,15	1,15	1,18

Tabla 3.10 Cuadro comparativo de las distancias *interplanares* obtenidos por difracción electrónica de las muestras E16, E18 y F1 1 con respecto a los datos JCPDS del SiO₂

NH₄NO₃

Ammonium Nitrate
Sys. Tetragonal

ficha JCPDS 9 132

$a_0 = 5,76\text{Å} = b_0$ $c_0 = 5,02\text{Å}$

•	hkl	$d_{hkl}A$	d_{hkl}	
			E18(3373)	F12(3351)
	001	5,2		
	110	4,12		-
	111	3,17	3,20	-
	200	2,89	2,87	-
	120	2,59		
	201	2,50	-	2,49
	121	2,29	-	
	112	2,13		2,14
	220	2,03	2,00	
	221	1,89		
	113	1,55	1,69	1,52
	132	1,47	1,41	
		1,31		
			1,24	1,08
			1,00	1,96
			0,88	0,83
			0,76	

Tabla 3.11 Cuadro comparativo de las distancias interplanares obtenidos por difracción electrónica de las muestras E18 y F12 con respecto a los datos JCPDS del NH₄NO₃ (sistema tetragonal)



Ammonium Nitrate
 Sys. Cubic
 $a_0 = 4,41 \text{ \AA}$

Ficha JCPDS 9 74

hkl	I/I _i	$d_{hkl} \text{ \AA}$	$d_{hkl} \text{ F12(3351)}$
100	100	4,42	-
100	110	3,12	3,20
25	111	2,54	-
50	200	2,21	-
10	210	1,98	2,00
10	211	1,80	-
10	220	1,55	1,60
25	300	1,46	-
10	310	1,39	-

*Tabla 3.12 Cuadro comparativo de las distancias interplanares obtenidos por difracción electrónica de la muestra **F12** con respecto a los datos JCPDS del NH_4NO_3 (sis. Cúbico)*

3.3.6 CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ULTRA ALTA RESOLUCION (UHRTEM)

El análisis por **UHRTEM** nos ha mostrado gran **amorficidad** confirmada por las estructuras de fractal y escasa presencia de estructuras cristalinas, solo se han podido apreciar embriones cristalinos tanto en fase nuclear como en fase intermedia de crecimiento en las que se pueden distinguir la presencia de fallas de crecimiento, y algunas formas de frente de onda de crecimiento cristalino, la parte experimental de esta técnica analítica ha sido desarrollada en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (**IFUNAM**).

En el presente trabajo se utilizó el **Mic. Electrónico JEOL 4000EX** de 400 kV del **IFUNAM**, las **nanografías** respectivas nos han reportado apreciable información en la que podemos distinguir diferentes tipos de embriones cristalinos (figuras 3.53, 3.56, 3.57, 3.58), como algunos que en su fase muy temprana adoptan **simetrías** circulares C, y otros solo muestran un arco A en torno a los núcleos de cristalización N, tal como se puede apreciar en la **fig 3.58** y 3.55, otros en su fase intermedia adoptan la forma de lenteja L o de almohada, dependiendo de la dirección de crecimiento y del tipo de estructura cristalina.. Cuando los granos han crecido un poco más, se pueden apreciar frentes de onda del crecimiento cristalino, este caso debido a la baja **cristalinidad** del material, el frente de onda F compuesto por segmentos lineales dan en conjunto un aspecto curvado como se ve en la **fig 3.54**, ya que los frentes de onda de crecimiento se ven obstaculizados por la presencia de otros átomos de mayor densidad o vacancias, estos siguiendo las leyes de propagación se **difractan** y alteran la geometría de su frente de onda, pero siendo forzados a mantener su coherencia de fase, esto se manifiesta en un desdoblamiento del frente de onda de crecimiento más conocido como **maclado**, tal alteración lo podemos apreciar en la **fig 3.55** donde se destaca la vacancia que provoca una tensión T en el frente de onda.

A continuación se muestra la secuencia gráfica respectiva de los procesos descritos.



fig. 3.53 Muestra E3. Precipitados cristalinos en fase temprana de crecimiento, aparecidos en el borde de la yuxtaposición de dos granos amorfos, los cuales se muestran mas densos a los electrones

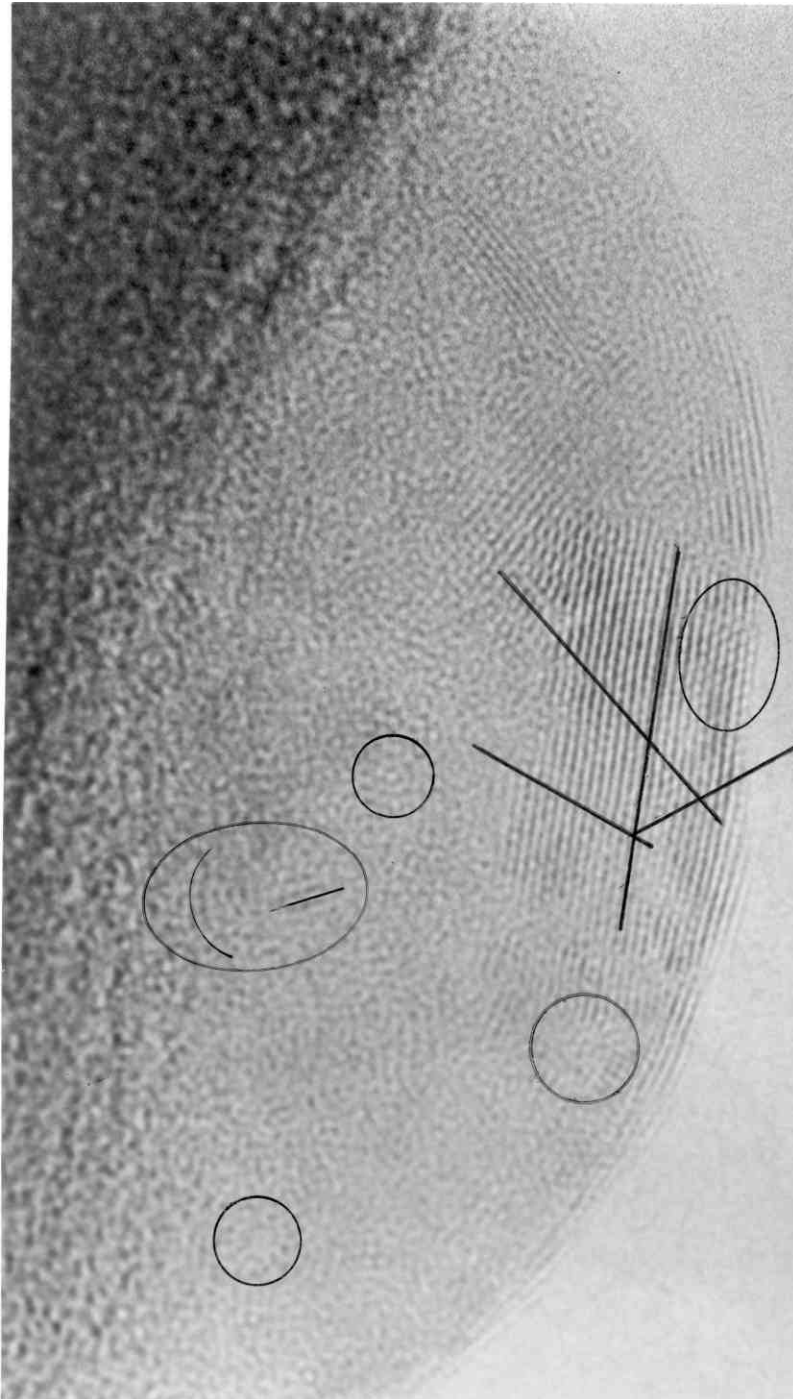
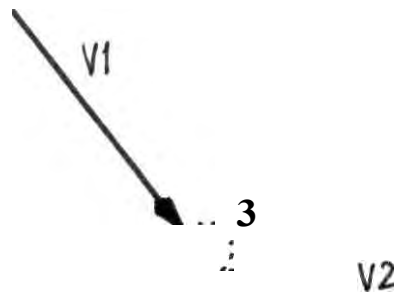
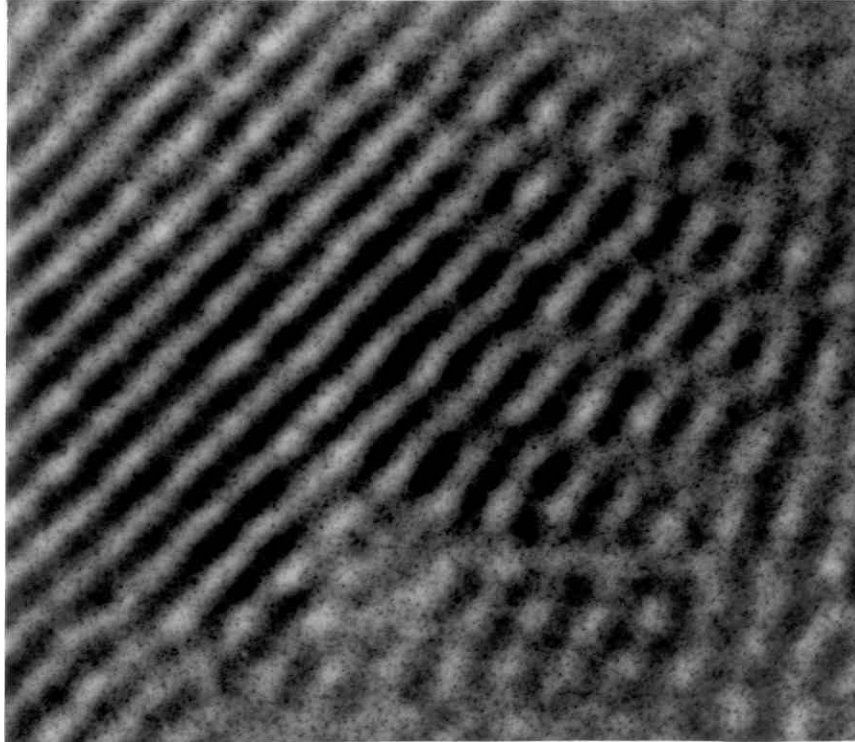


fig. 3.54 Muestra E3. Ampliacion de la foto anterior, aquí podemos apreciar una fase temprana del crecimiento cristalino, se nota una parte cuyos planos cristalinos se resuelven claramente y han sido remarcado con segmentos negros, se han remarcado mediante círculos, algunas estructuras de simetría circular, y mediante elipses una fase cristalina completamente desarrollada X, y algunos tipos de frente de onda de crecimiento.



*Fig.3.55 Muestra E3. En a) podemos apreciar la nanografía por **UHRTEM** y en b) el esquema del correspondiente proceso de crecimiento, aquí el vector de crecimiento **V1** se difracta alrededor de la vacancia **D** y cambia a la dirección **V2**, se aprecia que la zona próxima a **D** ha disminuido su densidad, mientras que en la zona de superposición **S** se produce interferencia, tal proceso es una clara muestra de un embrión de maclado por defecto de vacancia.*

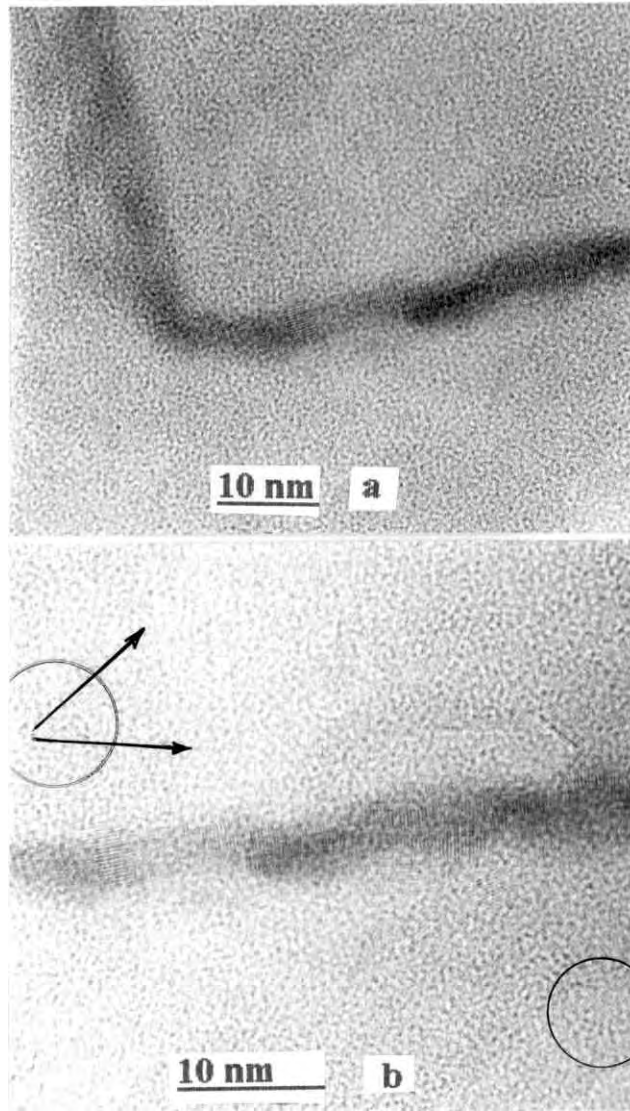


Fig. 3.56 Muestra F13. Observamos una frontera de grano que ha servido como núcleo de cristalización, pueden apreciarse embriones cristalinos en forma de satélites, la esquina de grano E que mide 90° nos sugiere una estructura cristalina cubica.

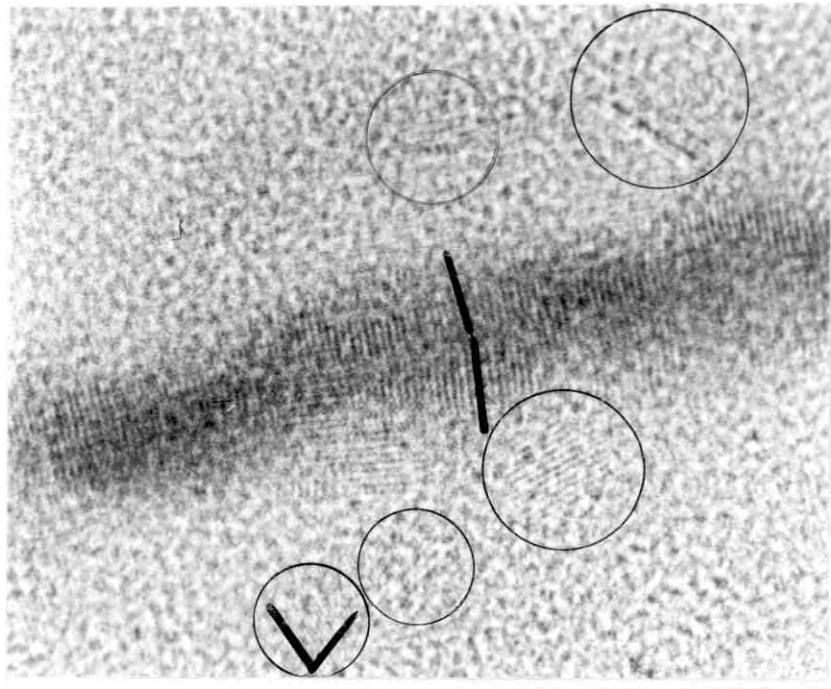


fig. 3.57 Muestra F13. En a) se aprecia la unión de las fronteras de grano de una estructura deformada por *apilamiento* no coincidente o desfasado de los frentes de onda de crecimiento individuales, en b) se ha ampliado y remarcado la foto a) solo para indicar que el núcleo de la cristalización esta llena de defectos de crecimiento, el análisis difractométrico reporta distancias *interplanares* coincidentes con el SiO_2 , NH_4NO_3 y el Si_2ON_2 .

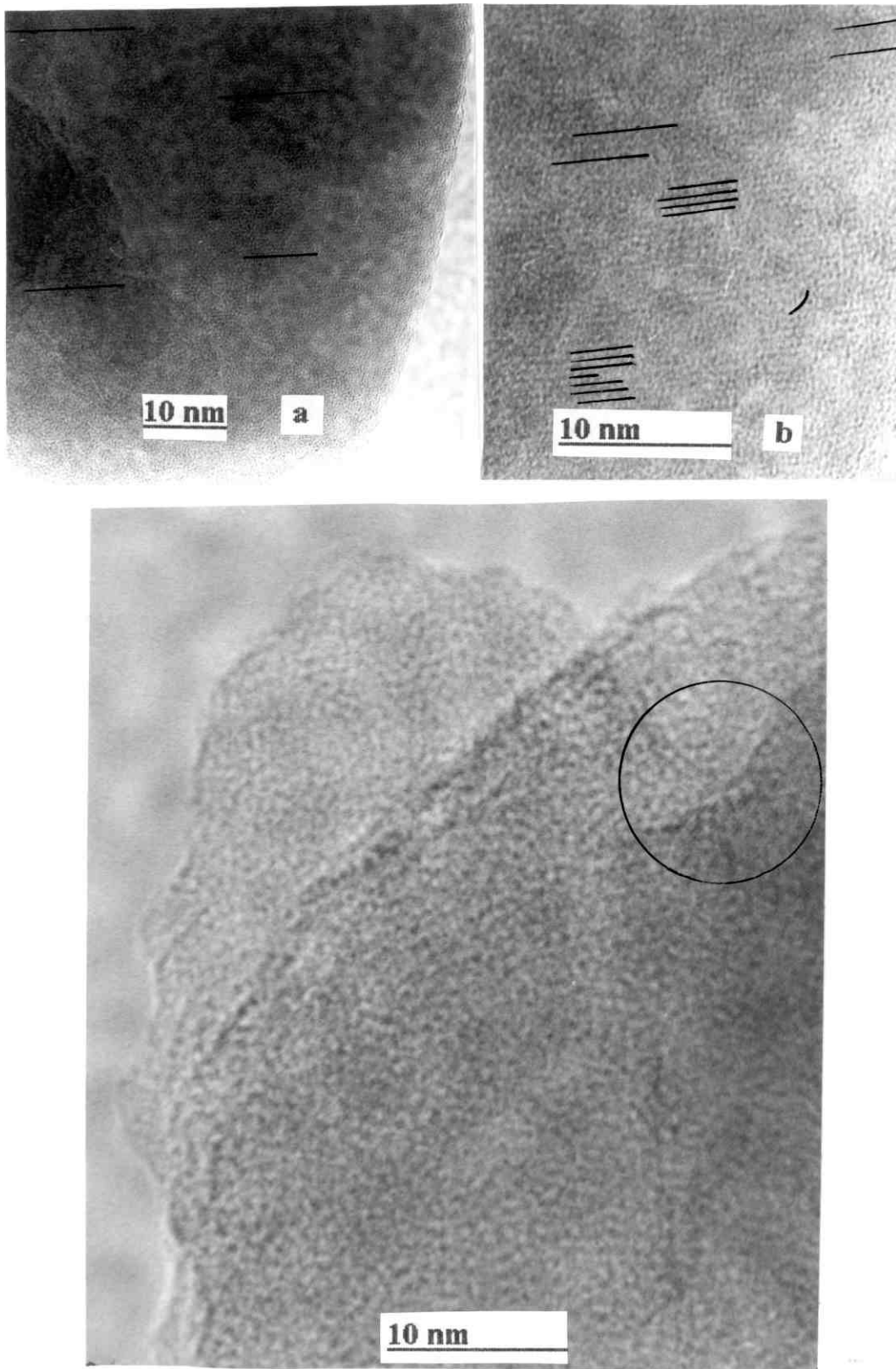


Fig. 3.58 Muestra F141. En a) y en b) observamos un ligero crecimiento preferencial que han sido remarcados con líneas oscuras, en c) se nota un pequeño ordenamiento cristalino en la parte más densa del grano, aquí el núcleo de cristalización está aparentemente entre dos granos.

Para la muestra E3 se han encontrado algunas coincidencias en las distancias interplanares de sustancias que involucran los posibles productos de la reacción de las sales precursoras diluidas, tales datos se encuentran resumidos a continuación:

d (Å)	β Si₃N₄ Hexag.	Si₃N₄ Tetrag.	NH₄NO₃ Orthor.	Si₂ON₂ Orthor.	Si₂N₂O Orthor.
6,94	-	-	-	-	-
2.73	-	-	221	200	020
2.66	101	-	-	-	-
2,595	-	320	-	-	310
2,353	111	400	032	201	021
2,163	201	411	-	112	112
1,73	301	413	332	132	312
a _c (Å)	7,604	9,245	7,8984	5,49	8,84
b _c (Å)			8,002	8,87	5,47
c _c (Å)	2,907	8,482	8,002	4,84	4,83
ficha	33-1160	40-1129	43-1431	33-1162	18-1171

Tabla 3.13. Se muestran los índices de Miller y las distancias interplanares respectivas de los materiales indicados y que tienen coincidencia con las distancias experimentales obtenidas de la muestra E3. Estos datos han sido medidos a partir de las nanografías de la fig 3.54.

3.3 APLICACIONES DE LAS PELICULAS DE SiO_xN_y COMO RADIADORES PASIVOS.

El dispositivo radiador fue diseñado teniendo en cuenta las indicaciones dadas en 2.4 y las respectivas figuras, el dispositivo enfriador se construyó con placas de **plexiglas** de 5mm de espesor, las dimensiones exteriores de la caja fueron de 4,8 cm x 8 cm x 12 cm. La parte superior estaba cubierta por una lamina de **polietileno** de 0,5 mm de espesor y sostenidas por una marco asegurados por 6 tornillos, el gráfico ilustrativo lo podemos apreciar en la **fig.3,56**.

Las pruebas como películas emisoras fueron realizadas en condiciones ambientales especiales, con la finalidad de examinar el comportamiento puramente **radiativo** se trabajó en condiciones de vacío de 1 **mTorr** y con temperatura inicial de 25 °C (ver **fig 3,60**) colocándolo frente a un plato enfriado por N líquido para simular el cielo limpio, se compararon la radiación de laminas de aluminio cubiertas de **SiO_xN_y** , y otra sin cubrir, luego haciéndolo radiar directamente (sin la cubierta de **polietileno**) y cubriendo con negro de humo para simular la radiación de un cuerpo negro, los resultados obtenidos en casi tres horas de radiación han dado importante información que podemos apreciarla en la **fig 3,61**.

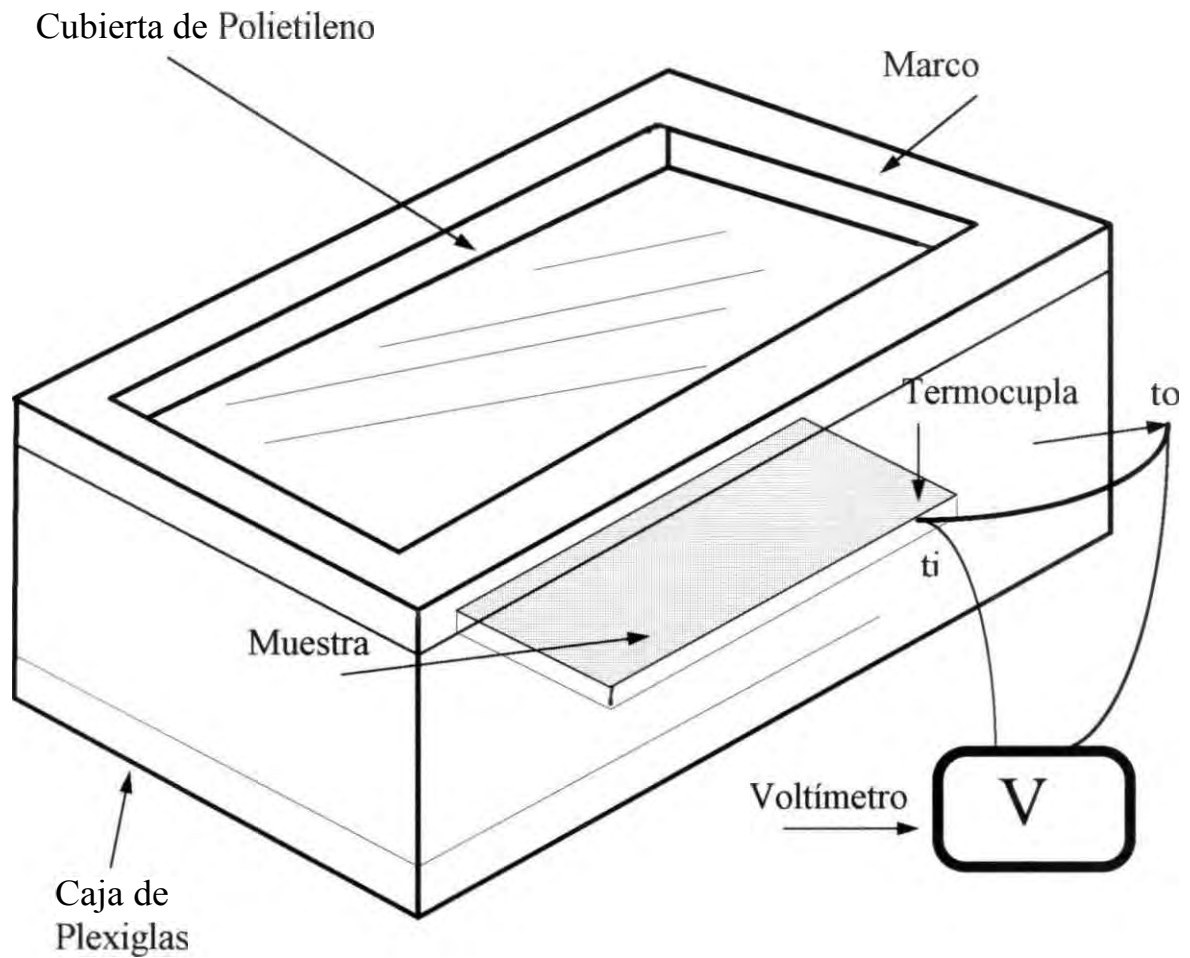


fig. 3.59 Caja de plexiglas de 4,8cm x 8cm x 12cm (paredes de 0,5 cm), cubierta con una lamina selectiva de polietileno, dentro de la caja se encuentra la muestra de Al cubierto con una película delgada de SiO_2N_x , que actúa como elemento que facilita la radiación, dos termocuplas se han instalado con la finalidad de *sensar* la variación de la temperatura en función del tiempo.

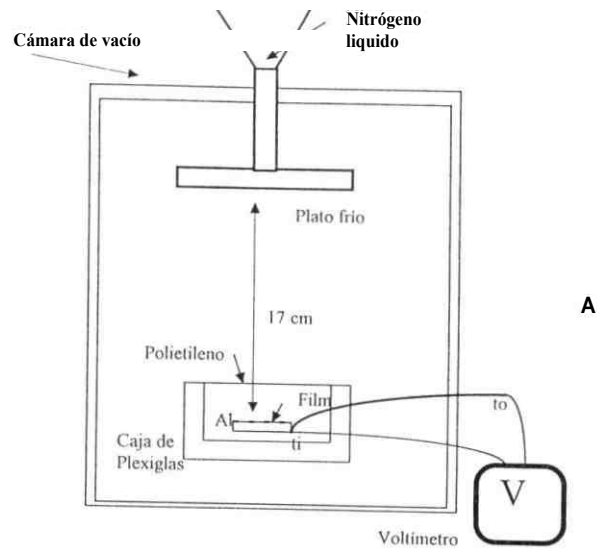
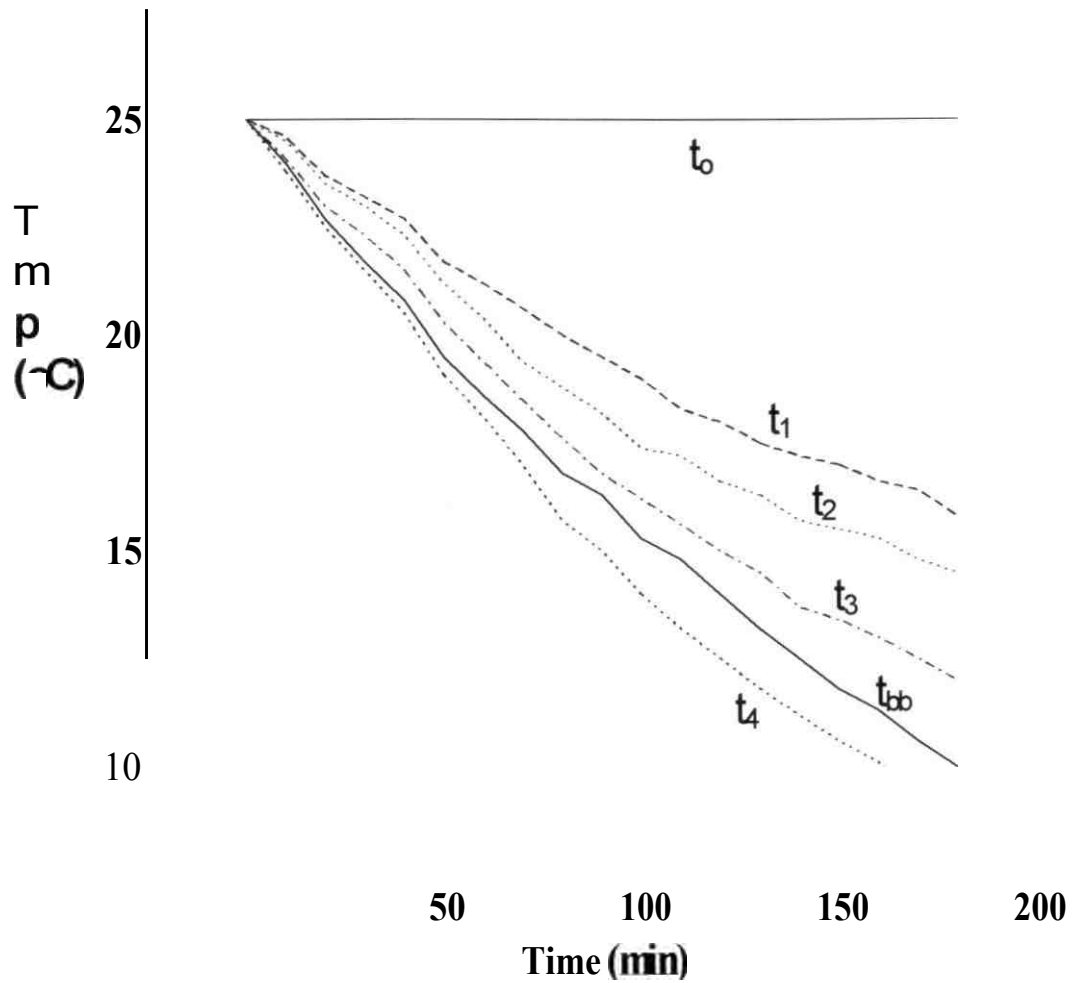


fig. 3.60 a) *Esquema de la cámara de vacío simulando condiciones climáticas especiales, con la finalidad de evaluar el rendimiento radiativo de las películas de depositadas sobre Al.* b) *Fotografía del dispositivo enfriador donde se aprecia el plato frío CP, la caja de plexiglas Px, la muestra S y la cámara de vacío V*



- t_0 : Temperatura ambiente = 25°C
- t_1 : Temperatura solo del Al dentro de la caja.
- t_2 : Temperatura solo del Al fuera de la caja.
- t_3 : Temperatura del Al + SiO_xN_y dentro de la caja (solo 80%)
- t_{bb} : Temperatura de Radiación de cuerpo negro (negro de humo)
- t_4 : Temperatura del Al + SiO_xN_y dentro de la caja (corrección de t_3).

fig. 3,58 Resultados experimentales de la variación de la temperatura de los diversos elementos puestos a enfriar solamente por radiación, se puede observar las diversas performances para cada muestra.

CAPITULO 4

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Las diferentes pruebas efectuadas para obtener una película óptima de SiO_xN_y , por la técnica del rociado **pirolítico**, nos han proporcionado abundante información acerca de sus características ópticas en la banda de 8 a 13 μm de longitud de onda, de su **cristalinidad** precaria, su alto nivel de amorfismo, su composición, sus características granulares, su porosidad, su estado de **sinterización** y su textura superficial, todas estas características de las películas nos sirven para generar las técnicas de fabricación con los parámetros mas adecuados.

Con respecto al proceso de fabricación se ha resumido lo siguiente:

4.1 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DEL PROCESO DE FABRICACION DE LA PELICULA POR PULVERIZACIÓN REACTIVA EN FASE DE VAPOR (TRP)

Ya que las partículas que empezábamos a obtener presentaban ciertos rasgos fácilmente reconocibles a simple vista como su superficie blanquecina y sin brillo, entonces se optó por hacer las pruebas iniciales sobre sustratos de vidrio.

La determinación de los parámetros de fabricación de las películas de **oxinitruros** de silicio se realizaron, a partir de una solución saturada de $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, en medio **amoniacal**, variando la temperatura, la concentración, el tiempo de rociado y de tratamiento térmico, se obtuvo muestras que en todo momento proporcionaron películas con poca o ninguna adherencia

La primeras pruebas realizadas entre 300 y 350°C, dieron capas blanquecinas, distribuidas uniformemente sobre el sustrato, y sin adherencia, cuando se trabajó con temperaturas entre 100 y 150 °C tampoco se logró mejorar la adherencia, de aquí que las primeras pruebas experimentales con tiempos prolongados de exposición al sustrato, a altas y bajas temperaturas no favorecieron en nada la buena adherencia, por lo que se descartó la obtención con estos tiempos, de manera que se optó por reducidos.

Como se sabe, la solución amoniacal saturada de $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que superan las concentraciones mayores que $2 \times 10^{-4} \text{ M}$, (sistema sobresaturado), poseen partículas esféricas con superficies hidroxilatadas de grupos SiOH , aunque inicialmente la red de SiO_2 puede contener dentro de su estructura SiOH solo en la superficie [26], podemos suponer entonces que estas partículas son las que llegan al sustrato, sometidas luego a un tratamiento térmico con temperaturas de 350°C , temperatura que da energía suficiente para la recombinación en la interfase sustrato- película, manifestaron una buena adherencia.

Las pruebas a temperaturas entre 130 y 150°C , son procesos en las que la temperatura no es suficiente para evaporar el solvente, mientras que las temperaturas de 300 a 350°C son temperaturas muy altas tal que el proceso de evaporación del solvente se da dejando a la partícula hidratada en una fracción no conveniente para la recombinación con el sustrato, la etapa de fusión es una etapa por la que la muestra en particular no pasa, dado a que su punto de fusión es mayor que los 1600°C .

Entonces se puede pensar que hay indicios de que se necesitaba hacer llegar primero las partículas, y luego someterlos a un tratamiento térmico, esto es, someterlo a dos etapas. Las pruebas experimentales realizadas lo confirman, siendo los tiempos favorables de 30 minutos, en cada una de las etapas, con una tercera etapa intermedia a 150°C no se aprecia a simple vista un cambio notable en la adherencia.

En la solución de $0,05 \text{ M}$ de **silica**, con **dopante** de nitrato de amonio (NH_4NO_3), proporcionaron películas de buena adherencia, con tiempos que se señalan en la tabla 3.1

Las soluciones de ácido silícico en un medio amoniacal son suficientes para obtener películas delgadas de oxinitruro de silicio, es decir el solvente conteniendo el elemento nitrógeno que se buscaba que nitrure la película de óxido de silicio, mediante el dopaje; no necesita condiciones exigentes, es decir la adición de dopantes a elevadas temperaturas. La presencia del dopante nitrato de amonio, disminuye las propiedades absorbentes de las películas, al parecer estos podría atribuirse a la formación del ácido, que neutraliza el medio amoniacal en el que se trabaja, se podría suponer la liberación de átomos de hidrogeno en una etapa crítica del dopaje, instante en que los óxidos de nitrógeno aprovechan para formar el

ácido neutralizador del medio **amoniacoal** reduciendo así la eficiencia en el proceso de fabricación de las películas.

Los diferentes procesos efectuados en la fabricación de las películas los podemos apreciar en las siguientes figuras:

Fig 4.1 Variación de los parámetros de concentración y temperatura de tratamiento térmico, el primer escalón corresponde al tiempo de rociado, mientras que el segundo al de tratamiento térmico.

fig 4. 2 Variación de los parámetros de temperatura de rociado, y temperatura de tratamiento térmico con respecto al tiempo, el primer nivel corresponde al tiempo de rociado, mientras que el segundo al de tratamiento térmico

fig. 4. 3 Proceso de dopado durante el rociado y el tratamiento térmico, el primer nivel corresponde al tiempo de rociado con dopante al 13%, mientras que el segundo al de tratamiento térmico, excepto en 1 en que el dopado se hizo luego del primer tratamiento térmico.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el proceso de caracterización microestructural de las películas delgadas de SiO_xN_y .

4.2 ANALISIS Y DISCUSION DEL PROCESO DE CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL.

Mediante la técnica de **XRD** solo se pudo obtener una respuesta característica de los materiales amorfos, resultado que estaba de acuerdo con lo esperado.

Por **FTIR** encontramos notoria presencia del enlace Si-O-Si *stretching*, entre los 1050 y 1080 cm^{-1} seguido en abundancia del **HSi-OSi₂** *bending* a 640 cm^{-1} y en menor cantidad los enlaces Si-H2 *rocking* a 700 cm^{-1} , en todos los casos hay un pico de **H₂O** a 1620 cm^{-1} , las muestras que tienen menor transmitancia óptica en la ventana atmosférica son el F141, E13, E9 y el E3, no se hace notoria por esta técnica la presencia de los enlaces que involucran al N.

Por **Microscopía de Luz (MO)** se observa en la mayoría de las muestras rastros de una fuerte deformación plástica, las cuales han sido originadas al frotárseles con papel secante con la finalidad de hacerles la prueba de buena adherencia, se observa que el diámetro de los conglomerados varia entre 10 y 50 μm , estos probablemente han sido originado por las gotas de rocío y han solidificado concentrándose en la periferia de la superficie de contacto por los posibles efectos de la tensión superficial y de la *microconvección* interna de cada gota durante su fase líquida, por la técnica **TFT** se observa que el crecimiento laminar es irregular mostrándose zonas a diferentes alturas y de textura superficial suave, los granos pequeños que tapizan la lamina tienen tamaños promedios de 1 μm .

Por **SEM** se observan estructuras deformadas plásticamente dando un aspecto de rayas finas, estas obviamente han sido originadas durante la última fase de la preparación de la película, podemos apreciar granos medianos cuyos diámetros varían entre 5 y 50 μm ,

mientras que la **granulidad fina** tamaños entre 10 y 1000 **nm**, algunas muestras tienen una superficie de textura porosa, cuyos diámetros de poros miden entre 100 y 1000 **nm**.

Se pueden observar estadios avanzados de un proceso de **sinterización** originados por el tratamiento térmico, en algunos casos se ven claramente los cuellos de unión de granos, mientras que en otros el proceso de fusión es bastante avanzado, por lo que llegan a mostrar textura superficial muy compacta y de muy baja superficie efectiva [58]. En ningún caso se mostraron indicios de estructuras cristalinas.

Por **TEM** se observan partículas muy pequeñas que las hemos catalogado como grano fino, estos tienen un tamaño que varía entre 5 y 400 **nm**, además se nota una textura ultra fina que se resuelve entre 1 y 15 **nm**, también se observan **porosidades** cuyos diámetros de poro varían entre 10 y 100 **nm**. Se observan también muchas características de los materiales amorfos, al hacerles la respectiva **difracción** electrónica se nota una muy abundante fase amorfa y una pobre presencia cristalina, los patrones de **difracción** logrados para algunas muestras han reportado los siguientes resultados:

Las Muestras **E18** y F141 han mostrado indicios de la presencia del nitrato de silicio **Si₃N₄**, las muestras **E16**, **E18** y **F11** muestran la presencia de **crystalita SiO₂**, las muestras **E18** y **F12** Nitrato de **amonio NH₄NO₃** (sistema **tetragonal**), mientras que la muestra **F12** reporta débilmente la presencia del Nitrato de **Amonio** (sistema cúbico).

Por **UHRTEM** se ha caracterizado analíticamente a la muestra **E3**, por ser esta la única muestra que ha posibilitado la observación de una fase muy temprana de crecimiento cristalino, que la hace en forma de precipitados sobre substratos amorfos, se pueden apreciar algunas formas tempranas del **nucleamiento** cristalino al cual se ha llamado embriones cristalinos y se ha podido apreciar una forma de nacimiento de macla por la interposición de una falla de vacancia delante del frente de onda de crecimiento cristalino. El análisis de las distancias **interplanares** estimadas en las **nanografías** respectivas han arrojado un espectro de posibilidades bastante amplio tal como se puede apreciar en la tabla 3.13. Sin embargo la mayor distancia **interplanar** medida en la muestra tiene 6,94 Å que coincide muy ajustadamente con el parámetro $b_c=6,9236$ Å del Oxido de Silicio **SiO₂** (**crystalita**) tal como se puede apreciar en la ficha **JCPDS 39-1425**.

Se debe hacer notar que se hizo intentos de caracterizar las muestras por la técnica **RBS (Rutherford Back Scattering)** [281] haciendo uso del Acelerador electrostático tipo Van de Graff de 5,5 MeV, mediante partículas alfa incidentes con una energía de 2 MeV sobre la muestra, (este dispositivo pertenece al **IFUNAM**), los resultados solo arrojaron abundante presencia del **Si** de los substratos pero ninguna de los elementos de nuestro interés.

4.3 ANALISIS Y DISCUSION DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE RADIACION PASIVA.

Los datos experimentales del enfriamiento por radiación mostrados en la fig. 3.61 nos confirman que el efecto producido por la película de **SiO_xN_y** radia mas eficientemente que un cuerpo negro, tal como lo podemos apreciar en las curvas de enfriamiento **t_{bb}** y **t₄** los cuales corresponden a la radiación de un cuerpo negro (que fue obtenido depositando una fina capa de negro de humo sobre la superficie de aluminio) y a la misma área de aluminio pero cubierta con una lamina delgada de **SiO_xN_y**. También vemos que el enfriamiento por radiación pasiva de la superficie del aluminio (**t₁**) es menor que el enfriamiento de la misma superficie (**t₂**) si esta se encuentra sin la cubierta plástica del dispositivo radiador, lo cual es de esperarse porque la emisión del aluminio con la cubierta es menor ya que el plástico no es completamente transparente a esa radiación.

Se espera que estos resultados tengan un comportamiento similar si estos son expuestos a una atmósfera muy seca y a un cielo limpio, como por ejemplo en las condiciones ambientales de nuestra región serrana, tal comportamiento sería posible solo si se toman en cuenta el aislamiento de los efectos de la transferencia del calor del medio ambiente por medio de la conducción y la convección, sin embargo similares experiencias se han hecho y los resultados obtenidos han mostrado que las películas de **SiO_xN_y** depositadas por **DC Sputtering** sobre aluminio han dado eficiencias mayores que las de radiación de cuerpo negro, tal como lo podemos apreciar en la fig 4.4

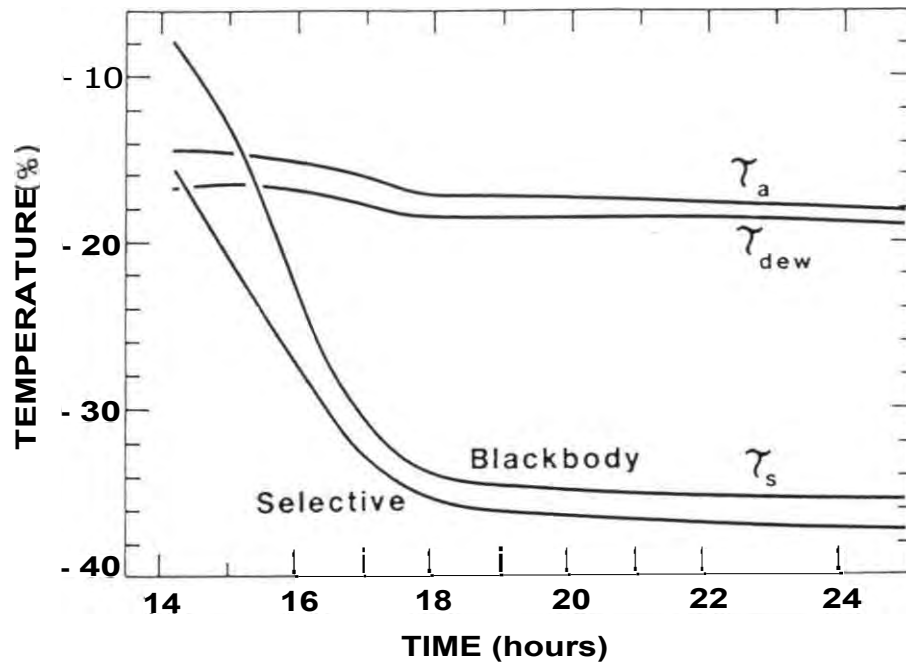


fig. 4.4 comportamiento de la temperatura vs. el tiempo, se observa la temperatura ambiente t_a , la temperatura de punto de rocío del agua t_{dew} y las temperaturas t_s de una superficie cubierta con materiales selectivos silicio-oxi-nitruro y cubierta con una pintura negra respectivamente [17]

Los resultados mostrados en la fig. 4.4 han sido obtenidos usando un dispositivo enfriador similar al mostrado en la fig.3.56 con la diferencia de que estuvieron aisladas adiabaticamente, excepto la ventana radiadora, y se usó como cubierta anticonvectiva polietileno de alta densidad.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5.1 CONCLUSIONES DEL PROCESO DE FABRICACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE SiO_xN_y POR TRP.

Las películas de óxido y oxinitruro de silicio obtenidas por la técnica de rociado pirolítico o pulverización reactiva en fase de vapor, la abundante porosidad, el color blanquecino y la ausencia de brillo no han permitido medir el espesor de estas películas, solo han sido estimadas por SEM entre 1 y 2 p.m.

La influencia de la temperatura durante el rociado, exigió la necesidad de trabajar en dos etapas, la primera consistía en rociar la solución sobre el sustrato a temperaturas entre 130 y 150° C, y la segunda etapa de tratamiento térmico que permite la probable sinterización de los granos mejorando con ello la adherencia película -sustrato.

Un aumento en la concentración de 0,05 M de $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en la solución amoniacal, con tiempos de 30 minutos en cada una de las etapas, se ha determinado que ofrecen un buen recubrimiento del sustrato, las concentraciones superiores a 0,1 M no han favorecido al proceso de rociado.

Las soluciones de ácido silícico en un medio amoniacal son suficientes para obtener películas de oxinitruro de silicio, la adición del donante nitrato se reduce a los picos característicos de la absorbancia en la banda de 3 a 15 micrones, por lo que resultaron inadecuados para usarlos como dopantes.

La adición de un dopante como el nitrato de amonio NH_4NO_3 , proporcionan películas con buena adherencia, los excesos de este dopante influyen negativamente en la adherencia de la película.

De los resultados obtenidos en esta parte se concluye lo siguiente:

Los oxinitruros de silicio comprenden una gran variedad de materiales cuyas propiedades varían ampliamente, dependiendo de las condiciones de preparación y de la estequiometría principalmente.

La composición de las películas influye fuertemente en las propiedades microestructurales y ópticas, se ha observado que la muestra que mejor absorción tiene en la ventana atmosférica corresponde a F141 cuyos parámetros de fabricación se muestran en el cuadro 5.1, los mismos que recomendamos para obtener las películas cuyas propiedades como radiadores pasivos nos interesa.

PARAMETROS DE FABRICACION
Reactivos y concentración de las soluciones $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: M= 0,05 M
Presión de aire $P_a = 310 \text{ KPa}$
Caudal de aire $Q_a = 12 \text{ l/min}$
Caudal de la Solución $Q_s = 0,25 \text{ ml/s}$
Tiempo del rociado pirolítico $t_r = 10 \text{ min}$
Temperatura del sustrato $T_s = 130^\circ \text{ C}$
Temperatura del tratamiento térmico $T_t = 350^\circ \text{ C}$
Periodo del equipo de rociado $P = 2 \text{ s}$
Distancia entre el pulverizador y el sustrato $D = 10 \text{ mm}$
Dopante: Ninguno

Cuadro 5.1 Parámetros de fabricación de las películas de $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ resumidas para el proceso TRP referidas en 2.2

5.2 CONCLUSIONES DEL PROCESO DE CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DEL SiO_2N_2

Las diferentes técnicas de análisis microestructural que se han usado en el presente trabajo han coincidido en reportarla como un material de alta amorficidad, y por lo tanto de muy difícil caracterización microestructural. Los datos mas importantes se han logrado por la técnicas de FTIR en la que la muestra F141 tiene un comportamiento interesante y de gran potencial aplicativo como enfriador por radiación, por difracción electrónica, se han obtenido datos poco abundantes, debido a que en la mayoría de los casos la amorficidad del material es grande, sin embargo los patrones de difracción han revelado la presencia de algunos materiales coincidentes con los reportados por la JCPDS. Por UHRTEM se han observado procesos interesantes acerca de la formación cristalina en fase muy temprana de su desarrollo y han dado motivo a su estudio desde el punto de vista de su formación, en los que se ha podido apreciar algunos mecanismos que originan la formación de los cristales, gracias a la primitiva cristalinidad, aparentemente la energía de formación de los mismos es muy alta pudiendo ser mayor que en el proceso de solidificación por saturación de las soluciones salinas (sobre saturadas) que no alcanzan a organizarse quedándose prematuramente congelados, a esto se suma el efecto de la temperatura, pudiendo haber sido que el tratamiento térmico haya promovido la formación de estos embriones.

Se puede notar que la presencia de los átomos precursores del embrión y la aparición de frentes de onda de crecimiento de naturaleza circular, y los átomos extraños que causan los defectos durante el crecimiento. El tipo de crecimiento preferencialmente laminar viene precedido de geometrías con forma de lenteja o de almohada, dependiendo de la estructura cristalina y de la orientación cristalografica inicial.

Los frentes de onda de crecimiento pueden hacerse planas a medida que la fase de crecimiento sea mas desarrollada, los obstáculos que se presenten en el frente de crecimiento modifican el frente de acuerdo a las leyes de la difracción de ondas y ocurren lo que conocemos como fallas de apilamiento.

El análisis morfológico realizado por microscopía de luz, SEM y TEM nos han permitido darnos cuenta de la variedad de granos y conglomerados que pueden producirse de

acuerdo a los parámetros empleados, las otras propiedades como textura, porosidad, tamaños de grano, y estructuras cristalinas también han podido ser analizadas cualitativa y cuantitativamente, tal como se ha discutido y analizado en 4.2. El cuadro 5.2 nos muestra los resultados correspondientes a la caracterización microestructural de las películas preparadas por la técnica TRP en la que se han buscado que los productos finales correspondan al Si_3N_4 ,

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

Aspecto:

**LIGERAMENTE BLANQUESINO
ESPESOR ESTIMADO ENTRE 1 y 2 μm**

Granulometría:

**MUY VARIADA, DEPENDIENTE DE LOS PARAMETROS DE FABRICACION.
CONGLOMERADOS CIRCULARES DEPENDIENTES DEL TAMAÑO DE GOTA
VISIBLES PROCESO DE SINTERIZACION EN FASE AVANZADA.
ALTA POROSIDAD, BAJA DUREZA INICIAL (ALTA PLASTICIDAD).**

Cristalinidad:

**MUY BAJA (CASI TOTALMENTE AMORFO) SEGUN LAS TECNICAS XRD,
FTIR, MIC. DE LUZ, SEM, TEM Y UHRTEM.**

Precipitados Cristalinos:

Muestras E8 y F141 : Nitrato de silicio Si_3N_4

Muestras E16, E18 y F141 : Cristobalita SiO_2

Muestras E18 y F12 : Nitrato de Amonio NH_4NO_3 (Sist. Tetragonal)

Muestra F12 : Nitrato de Amonio NH_4NO_3 (Sist. Cúbico)

Cuadro 5.2 Resumen de las propiedades microestructurales obtenidas por los diferentes análisis realizados en la presente tesis.

5.3 CONCLUSIONES DE LAS PRUEBAS DEL MATERIAL COMO EMISOR PASIVO.

Los experimentos realizados con la finalidad de estimar el comportamiento radiativo de las superficies de aluminio cubiertas con SiO_2N_x , nos ha dado idea de que la investigación de estos recubrimientos están siguiendo un plan coherente, soportado por experiencias similares las cuales se han consultado en publicaciones cuyas referencias se encuentran al final de la presente tesis. Podemos ahora proyectarnos a hacer experimentos tanto en condiciones climáticas especiales o de laboratorio como en condiciones ambientales para posteriormente hacer los diseños en una escala mayor. La propuesta como dispositivo radiador a condiciones ambientales lo podemos apreciar en la fig 5.1

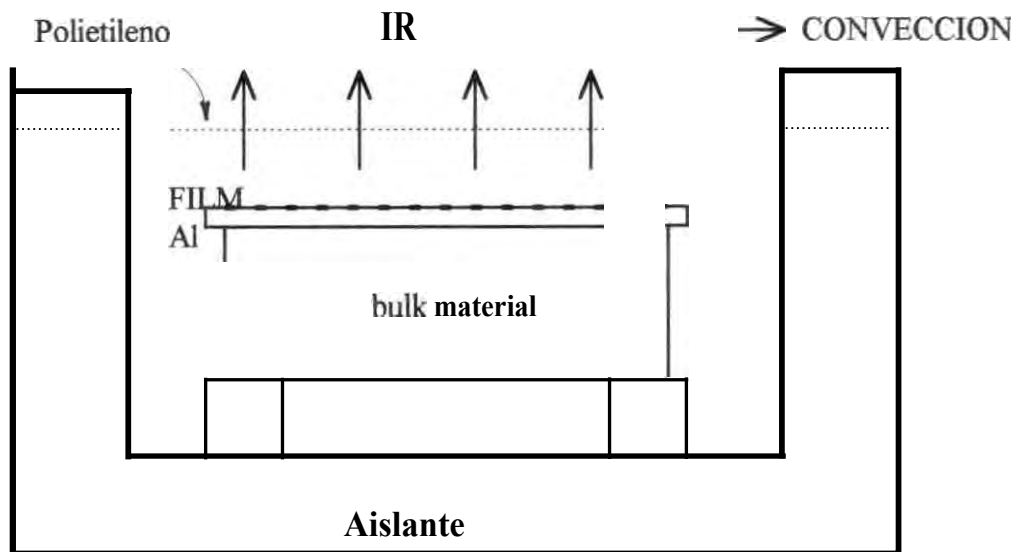


fig. 5.1 diseño del dispositivo enfriador por radiación para aplicaciones en condiciones ambientales.

5.4 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.

Los trabajos sugeridos para la continuación de esta tesis son los siguientes:

- Fabricar los recubrimientos sobre sustratos de acero inoxidable pulimentado, con la finalidad de aprovechar su alta **reflectancia** en el rango visible.
- Fabricar recubrimientos en forma de **multicapas**, con la finalidad de optimizar su respuesta espectral.
- Fabricar los **oxinitruros** de silicio mediante la técnica del **sol-gel** , esta técnica es muy aconsejable, pues al igual que la **TRP** no requieren de vacíos y son de muy bajo costo.
- Construir un prototipo del dispositivo enfriador por radiación pasiva.
- Medir y analizar la estabilidad de los dispositivos radiadores, cuando son sometidos a la acción de la radiación solar por largos periodos de tiempo, realizando estudios de la resistencia de su recubrimiento, de la degradación ultravioleta así como su rendimiento como material radiador.
- Evaluar la posibilidad de enfriamiento por radiación, incluso bajo radiación solar directa.
- Realizar simulaciones teóricas acerca de la influencia del espesor, de la rugosidad y del efecto de las **multicapas**.
- Buscar y probar otros materiales ópticamente promisorios para los refrigeradores pasivos.

5.5 PROYECCIONES

En este trabajo, se ha conseguido determinar los parámetros de fabricación de las películas de **SiO_xN_y** con el sencillo y económico sistema de pulverización reactiva en fase gaseosa, como planteamiento para la continuación de este trabajo se sugiere diseñar un nuevo dispositivo de rociado que use un atomizador ultrasónico, esto reducirá el tiempo de trabajo y permitirá un mejor control de la temperatura e incorporar un sistema de **monitoreo** del crecimiento de la película durante su fabricación.

Para realizar la caracterización del N o compuestos nitrogenados se sugiere atacar los materiales en estudio con HF con soluciones muy bajas (alrededor del 1 %) por tiempos cortos de 1, 2, 3, 4, y 5 minutos, se deterioraran los compuestos del Si excepto los oxinitruros, y posteriormente analizarlos por SEM..

BIBLIOGRAFIA

- [1] **M. J. Yacamán y J. Reyes.** " Microscopía Electrónica una visión del microcosmos" CONACYT, México, 1995.
- [2] **Agar A. Alderson R. and Chescoe D.** Principles and Practice of microscopy operation. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
- [3] **Barrio Paredes Rafael.** "Formación de imágenes en el microscopio electrónico". UNAM. México 1984.
- [4] **Beston B. Horne R. Markham R.** "Electron Diffraction and optical diffraction techniques", North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [5] **Bowen D. K. and Hall C. R.** "Microscopy of materials" ed. A. Wheaton. 1975
- [6] **Ludwing Reimer** "Transmission electron microscopy, physics of image formation and microanalysis" Spring-Verlag Berlin, Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [7] **Ludwing Reimer** "Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis" Spring-Verlag Berlin, Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [8] **Cullity B. D.** "Elements of X-rays diffraction" Addison Wesley Publishing Company Inc. 1967
- [9] **Edington J. W.** "Electron diffraction in the electron microscope" Department of Metallurgy and Science, University of Cambridge, England 1975
- [10] **Hirsh, Howie, Nicholson, Paswheley and Whelan.** "Electron microscopy of thin crystals". London, Butterworths, 1982
- [11] **Hurlbut Cornelius Jr.** "Dana's manual of Mineralogy" Jhon Wiley and Sons Inc. 1968
- [12] **Thomas Gareth and Goringe M.** "Transmission electron microscopy of material". Ed. Jhon Wiley and Sons 1979
- [13] **Vingsbo Olof.** "Fundamentals of electron microscopy". Teknikum Institute of Tecnology Uppsala University, UPTÉK 72 01 K, Nov 1972.

- [14] **Enrique Montoya Quiroz** "Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del SnO:F obtenido de soluciones pirolíticas con alto contenido de fluor". Tesis de Maestría (Física), Fac. Ciencias UNI, Lima, Perú, 1996.
- [15] **Juan Rodríguez R.** "Fabricación y caracterización de películas de SiO_xN_y para aplicaciones de enfriamiento por radiación". Tesis de Maestría (Física), Fac. Ciencias UNI, Lima, Perú, 1996.
- [16] **Jiun-Lin Yeh and Si-Chen Lee** "Structural and optical properties of amorphous silicon oxynitride". *J. Appl. Phys.* 79 (2), January 1996.
- [17] **Granquist and Eriksson** "Materials for radiative cooling to low temperatures" (Materials science for solar energy conversion system). Ed. By C. G. Granqvist, Pergamon Press.
- [18] **A. G. Jackson** "Handbook of crystallography for electron microscopist and others" Springer-Verlag N. Y. INC. 1991.
- [19] **A. López** "Principios físicos y aplicaciones de la Microscopia Electrónica de Transmisión". Tesis de licenciatura, Fac. Ciencias, UNI, Lima, Perú, 1995
- [20] **E. Hartmannsgruber, U. Rossow, A. Hoyer, P. Lange** "Structural and optical properties of nitrated silicon oxide layer rapidly grown in a pure N₂O ambient". *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995) 380-384.
- [21] **A. Sassella, P. Lucarno, A. Borghesi, F. Corni, S. Rojas, L. Zanotti.** "Silicon oxynitride study by the tetrahedron model and by spectroscopic ellipsometry". *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995) 395-402
- [22] **F. Paraguay D.** "Obtención de películas delgadas de óxido de zinc y su caracterización óptica, eléctrica y estructural" Tesis de Lic., Fac. Ciencias, UNI, Lima, Perú, 1993.
- [23] **A. Gutarra E.** "Obtención de películas delgadas de dióxido de estaño y su caracterización óptica, eléctrica y estructural" Tesis de Lic. Fac. Ciencias, UNI, Lima, Perú, 1990.
- [24] **M. Mili Y. y E. Andrade** "Growth and structure of thin films obtained by an improved spray pyrolysis technique" *Thin solid films*, 224 (1993)
- [25] **Y. Cross - J. Krautwurn.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 187 (1995) 385-394.
- [26] **Her R. K.** *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley and Sons U.S.A. 1979.
- [27] **Deda M. Diatezua, Paul A. Thirty, Alain Dereux, Roland Caudano.** "Silicon Oxynitride multi layers as spectrally selective material for passive radiative cooling applications" *Solar Energy Materials Cells* 40 (1996) 253-259.

- [28] **F. Paraguay.** "Fabricación de películas delgadas de ZnO y ZnO:In Caracterización estructural y eléctrica" Tesis de maestría Fac. Ciencias, UNI, Lima, Perú, 1997.
- [29] **R. Guillen** "Técnicas de análisis de materiales policristalinos por dif. De rayos X " Apuntes de curso: Espect. De Rayos X, PUCP, Lima, Perú, 1996.
- [30] **H. Modin and S. Modin** "Metallurgical Microscopy" London Butterworths, London, 1973.
- [31] **R. Birringer** "Structure of nanostructured material Manophase material 157-180 1994 Netherlands.
- [32] **A. Huetten and G. Thomas** "High Resolution Microscopy Characterization of nanostructured Material. Nanophased Material 181 - 195 1994 Netherlands
- [33] **I. Levine** "Fisicoquímica" 3 Edición, Ed. Mc GrawHill, España 1993.
- [34] **Kennet H. Downing.** "Three-Dimensional Crystallographic Reconstruction for Atomic Resolution Scanning Mic. Supplement 6, 1992 (43-52).
- [35] **Ch. Kittel** "Introducción a la física del estado sólido" seg. ed. Editorial Reverté S.A., España, 1981.
- [36] **Hetch-Zajac** "Optica" fondo Educ. Latinoamericano S. A. 1988
- [37] **M. Miki - E. Andrade** "growth and Structure of tin films obtained by and improved spray pyrohidrolysis" Thin solid films, 224 (1993) 87-96
- [38] **K.J. Klabunde, J. V. Stark, O. Koper, C. Mohs** "Chemical synthesis of nanophase materials" C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (Edits.) Netherlands.
- [39] **James Shakelford** "Ciencia de los Materiales para Ingenieros" Sera ed. Ed. Prentice Hall. México, 1992.
- [40] **A. G. Guy.** "Introduction to Materials Science"Mac. Graw Hill, Kogakusha, Ltd.
- [41] **E. Castillo, N. Rojas, A. López** "Microscopía Electrónica en el Perú" Serie Ciencias, CONCYTEC, Lima, Perú, 1996.
- [42] **C. M. Sorensen, Q. Li, H. K. Xu, Z. X. Tang, K,J, Klabunde and G. C. Hadjipanayis** "Aerosol spray pyrolysis synthesis techniques" C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (Edits.) Netherlands.
- [43] **V. M. Castaño, R. Pérez-Campos, M. J. Yacamán** "On the interpretation of spurious reflections in optical diffraction patterns of high resolution electron microscopy images" Optik 91 Nro 3 (1992) 127-130 Stuttgart.
- [44] **C. J. D. Illethering and U. Dahmen** "An optical Moiré technique for the analysis of displacements in lattice images" Scanning Mic. Supplement 6, 1992 (405-414), Chicago, USA.

- [46] S. Pinchas, I. Laulicht "Infrared Spectra of Labelled compounds" Academy Press, London And New York, 1971.
- [47] B. W. Cook and K. Jones "A programed introduction to IR spectroscopy" London -New York, Rheine, 1972.
- [48] K. J. B. M. Nieuwesteeg, A. Put, M. Johnson, C. Kort "DC bias stress of non-stoichiometric amorphous silicon nitride thin film diodes" J. Appl. Phys. 79(2) 15 January 1996.
- [49] Soumyendu Guha - P. Steiner - W. Lang "Raman scattering and photoluminescence studies of porous silicon membranes" J. Appl. Phys. 79(11), 11 June 1996.
- [50] During Elsevier "Theory of FTIR", Amsterdam, 1983.
- [51] V. B. John "Ingeniería de los Materiales" Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A., 1994.
- [52] C. J. Brinker - G. W. Scherer "Sol-gel" Ed. Academic Press Inc., London, 1990
- [53] Robert C. Weast "Handbook of Chemistry and Physics" De. CRC Press Inc., Florida, (F-115), 1990
- [54] J. Gonzales, A. López, C. Luyo "Influencia del I-12/N2 en obtención de fases del tipo Fe₃Cu₃, en la sinterización de polvos metálicos en el sistema Fe-Cu₂O, Fe-CuO". TECNIA Vol 7 Nro 1, UNI, Lima, Perú, 1997.
- [55] 3. M. Ordway. Am. J. Sci. Nov. de 1997.
- [56] Zbigniew D. Jastrzebski "Naturaleza y Propiedades de los Materiales para Ingeniería" 2" Ed. Interamericana, México, 1979.